

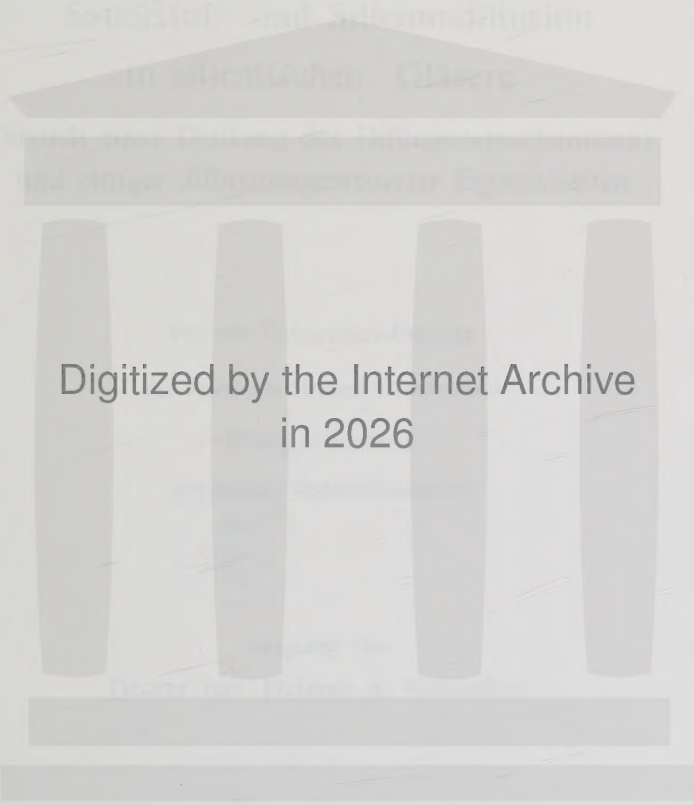
Sauerstoff- und Siliciumdiffusion
in silicatischen Gläsern

Versuch einer Deutung des Diffusionsmechanismus
und einiger diffusionsgesteuerter Eigenschaften

Dr. rer. nat. Helmut A. Schaeffer

1979

1980 # 158

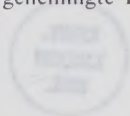


Digitized by the Internet Archive
in 2026

Sauerstoff- und Siliciumdiffusion in silicatischen Gläsern

Versuch einer Deutung des Diffusionsmechanismus
und einiger diffusionsgesteuerter Eigenschaften

Von der Technischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
genehmigte Habilitationsschrift



vorgelegt von
Dr. rer. nat. Helmut A. Schaeffer

Erlangen 1980



eingereicht am 3.5.1979

von der Technischen Fakultät genehmigt am 12.12.1979

1. Einführung	1
2. Zufallsvariable	1
2.1. Zufallsvariable	1
2.1.1. Zufallsvariable	1
2.1.2. Zufallsvariable	1
2.1.3. Zufallsvariable	1
2.1.4. Zufallsvariable	1
2.1.5. Zufallsvariable	1
2.1.6. Zufallsvariable	1
2.1.7. Zufallsvariable	1
2.1.8. Zufallsvariable	1
2.1.9. Zufallsvariable	1
2.1.10. Zufallsvariable	1
2.1.11. Zufallsvariable	1
2.1.12. Zufallsvariable	1
2.1.13. Zufallsvariable	1
2.1.14. Zufallsvariable	1
2.1.15. Zufallsvariable	1
2.1.16. Zufallsvariable	1
2.1.17. Zufallsvariable	1
2.1.18. Zufallsvariable	1
2.1.19. Zufallsvariable	1
2.1.20. Zufallsvariable	1
2.1.21. Zufallsvariable	1
2.1.22. Zufallsvariable	1
2.1.23. Zufallsvariable	1
2.1.24. Zufallsvariable	1
2.1.25. Zufallsvariable	1
2.1.26. Zufallsvariable	1
2.1.27. Zufallsvariable	1
2.1.28. Zufallsvariable	1
2.1.29. Zufallsvariable	1
2.1.30. Zufallsvariable	1
2.1.31. Zufallsvariable	1
2.1.32. Zufallsvariable	1
2.1.33. Zufallsvariable	1
2.1.34. Zufallsvariable	1
2.1.35. Zufallsvariable	1
2.1.36. Zufallsvariable	1
2.1.37. Zufallsvariable	1
2.1.38. Zufallsvariable	1
2.1.39. Zufallsvariable	1
2.1.40. Zufallsvariable	1
2.1.41. Zufallsvariable	1
2.1.42. Zufallsvariable	1
2.1.43. Zufallsvariable	1
2.1.44. Zufallsvariable	1
2.1.45. Zufallsvariable	1
2.1.46. Zufallsvariable	1
2.1.47. Zufallsvariable	1
2.1.48. Zufallsvariable	1
2.1.49. Zufallsvariable	1
2.1.50. Zufallsvariable	1
2.1.51. Zufallsvariable	1
2.1.52. Zufallsvariable	1
2.1.53. Zufallsvariable	1
2.1.54. Zufallsvariable	1
2.1.55. Zufallsvariable	1
2.1.56. Zufallsvariable	1
2.1.57. Zufallsvariable	1
2.1.58. Zufallsvariable	1
2.1.59. Zufallsvariable	1
2.1.60. Zufallsvariable	1
2.1.61. Zufallsvariable	1
2.1.62. Zufallsvariable	1
2.1.63. Zufallsvariable	1
2.1.64. Zufallsvariable	1
2.1.65. Zufallsvariable	1
2.1.66. Zufallsvariable	1
2.1.67. Zufallsvariable	1
2.1.68. Zufallsvariable	1
2.1.69. Zufallsvariable	1
2.1.70. Zufallsvariable	1
2.1.71. Zufallsvariable	1
2.1.72. Zufallsvariable	1
2.1.73. Zufallsvariable	1
2.1.74. Zufallsvariable	1
2.1.75. Zufallsvariable	1
2.1.76. Zufallsvariable	1
2.1.77. Zufallsvariable	1
2.1.78. Zufallsvariable	1
2.1.79. Zufallsvariable	1
2.1.80. Zufallsvariable	1
2.1.81. Zufallsvariable	1
2.1.82. Zufallsvariable	1
2.1.83. Zufallsvariable	1
2.1.84. Zufallsvariable	1
2.1.85. Zufallsvariable	1
2.1.86. Zufallsvariable	1
2.1.87. Zufallsvariable	1
2.1.88. Zufallsvariable	1
2.1.89. Zufallsvariable	1
2.1.90. Zufallsvariable	1
2.1.91. Zufallsvariable	1
2.1.92. Zufallsvariable	1
2.1.93. Zufallsvariable	1
2.1.94. Zufallsvariable	1
2.1.95. Zufallsvariable	1
2.1.96. Zufallsvariable	1
2.1.97. Zufallsvariable	1
2.1.98. Zufallsvariable	1
2.1.99. Zufallsvariable	1
2.1.100. Zufallsvariable	1

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Experimentelle Verfahren zur Bestimmung von Sauerstoff- und Silicium-Tracerdiffusionskoeffizienten</u>	2
2.1. Massenspektrometrische Verfahren	4
2.1.1. Gas-Festkörper-Isotopenaustausch - Analyse des Gasraums	5
2.1.2. Gas-Festkörper-Isotopenaustausch - Analyse des Gasraums und des Festkörpers	7
2.1.3. Konzentrationsprofilbestimmung - Chemische Extraktion	12
2.1.4. Konzentrationsprofilbestimmung - Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie	17
2.2. Aktivierungsanalytische Verfahren	19
2.2.1. Sauerstoff-Nachweis	19
2.2.2. Silicium-Nachweis	20
2.3. Zusammenstellung von Sauerstoff- und Silicium-Tracerdiffusionskoeffizienten	20
3. <u>Defektstruktur silicatischer Gläser im Hinblick auf Diffusionsvorgänge</u>	22
3.1. Thermodynamische Aspekte	22
3.2. Strukturelle Aspekte	26
3.3. Aspekte der chemischen Bindung	30
4. <u>Diffusionsdaten von Sauerstoff und Silicium in ausgewählten Gläsern, sowie ein Versuch zur Deutung des Diffusionsmechanismus</u>	35
4.1. SiO ₂ -Glas	35
4.1.1. Sauerstoff-Selbstdiffusion	35
4.1.1.1. Mechanismus der Sauerstoffdiffusion	42
4.1.1.2. Einfluß des Wasserdampf auf die Sauerstoffdiffusion	48

4.1.2.	Siliciumdiffusion	50
4.2.	Mehrkomponentige Silicatgläser	51
4.2.1.	Sauerstoff-Selbstdiffusion	51
4.2.2.	Vergleich von Netzwerkbildner- und Netzwerk wandler-Diffusionskoeffizienten in verschiedenen Silicatgläsern	58
4.2.2.1.	Alkalifreies Silicatglas ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)	58
4.2.2.2.	Alkalihaltiges Silicatglas ($\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$)	63
4.2.2.3.	Bleioxidhaltiges Silicatglas (PbO-SiO_2)	66
5.	<u>Korrelationen zwischen Tracer-Diffusionskoeffizienten der Netzwerkbildner und diffusionsgesteuerten Eigen- schaften</u>	70
5.1.	Oxidationsvorgänge an siliciumhaltigen Werkstoffen	71
5.1.1.	Oxidation von Silicium	75
5.1.2.	Oxidation von Siliciumcarbid	80
5.1.3.	Oxidation von Siliciumnitrid	87
5.1.4.	Oxidation von heißgepreßtem Siliciumnitrid	91
5.1.5.	Korrelation zwischen Frequenzfaktor und Aktivierungsenergie des Sauerstoffdiffu- sionskoeffizienten in SiO_2 -Oxidations- schichten	96
5.2.	Viskosität von Gläsern	100
5.2.1.	Grundlagen der hydrodynamischen und kinetischen Theorie	100
5.2.2.	Viskositätsverhalten von SiO_2 -Glas	106
5.2.3.	Viskositätsverhalten von Silicatgläsern	109
5.2.4.	Viskositätsverhalten der Glasphase in siliciumhaltigen Werkstoffen	113
6.	<u>Zusammenfassung</u>	118
7.	<u>Literaturverzeichnis</u>	121

1. EINLEITUNG

Das verstärkte Interesse an Gläsern bzw. Glasschmelzen und somit am "Glaszustand" resultiert nicht nur aus jüngsten technologischen Entwicklungen auf dem Sektor optischer Gläser (Lichtleitfasern, Lasergläser, phototrope Gläser) oder glaskeramischer Erzeugnisse mit ihren thermischen und mechanischen Vorzügen, sondern auch aus Prozessen, die zur Bildung glasiger, d.h. nicht-kristalliner bzw. amorpher Reaktionsprodukte führen. Zu diesen Prozessen zählen reaktionskinetische Vorgänge, bei denen die Bildung schmelzflüssiger silicatischer Phasen als "Bindemittelphase" von Bedeutung ist (z.B. Flüssigphasen-Sintern von Oxid- und Nitridkeramik), sowie Oxidationsvorgänge an siliciumhaltigen Werkstoffen unter Ausbildung amorpher SiO_2 - oder Silicatglas-Deckschichten. Die Oxidation kann dabei gezielt erfolgen, wie bei ihrer Ausnutzung zur Erzeugung von Passivierungsschichten auf einkristallinem Silicium (z.B. MOS-Halbleiterbauelemente), oder unbeabsichtigt, wie bei ihrem Auftreten als Korrosionserscheinung an siliciumhaltigen keramischen Hochtemperaturwerkstoffen (z.B. Siliciumcarbid und Siliciumnitrid).

Bei den hier skizzierten Beispielen sind häufig kinetische Vorgänge in der betreffenden Glasphase für eine bestimmte makroskopische Eigenschaft des vorliegenden Werkstücks geschwindigkeitsbestimmend. Die Untersuchung kinetischer Phänomene in nicht-kristallinen Stoffen ist somit die Voraussetzung für ein tieferes Verstehen diffusionsgesteuerter Eigenschaften nicht nur von Gläsern, sondern auch von amorph/kristallinen "Verbundwerkstoffen".

Die vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, das Charakteristische kinetischer Vorgänge in silicatischen Gläsern herauszustellen. Dabei beschränken sich die Ausführungen auf die Diffusion derjenigen Bestandteile, die den Zusammenhalt des Glasgerüsts gewährleisten (sog. Netzbildner); im Falle silicatischer Glasnetzwerke also Sauerstoff und Silicium. Diese beiden Spezies zählen im allgemeinen zu den unbeweglichsten Komponenten des Glases, verglichen mit den beweglicheren Alkali- und Erdalkali-Ionen (sog. Netzwerkmodifizierer), und steuern somit Transportvorgänge, deren typisches Merkmal die Umlagerung des Glasnetzwerks ist, wie beispielsweise reaktionskinetische Prozesse an Phasengrenzen unter Bildung silicatischer Glas-

phasen, Entmischungs- und Entglasungserscheinungen im Glas selbst, sowie viskoses Fließen. Daraus wird ersichtlich, daß eine Vielzahl von Transportphänomenen mit technologischem und grundlagenwissenschaftlichem Interesse angesprochen ist, wobei die Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der diffusionsgesteuerten Reaktion oder Eigenschaft häufig auf die Frage nach der Größe der Selbstdiffusionskoeffizienten von Sauerstoff und Silicium hinausläuft. Vor diesem Hintergrund wird die Bedeutung der Sauerstoff- und Siliciumdiffusion in Gläsern verständlich.

Im folgenden wird zunächst auf die experimentellen Verfahren und Probleme bei der Bestimmung von Sauerstoff- und Siliciumdiffusionskoeffizienten mit Hilfe stabiler Isotope (geeignete Radioisotope dieser Elemente existieren nicht) eingegangen. Sodann werden Ansätze und Vorschläge zur Charakterisierung des Ordnungsgrades bzw. der "Defektstruktur" von Gläsern erörtert, um daraus Hinweise für den Diffusionsmechanismus von Sauerstoff und Silicium zu gewinnen. Für SiO_2 -Glas (Kieselglas) und ausgewählte Silicatgläser werden die Tracerdiffusionskoeffizienten von Sauerstoff und Silicium unter Berücksichtigung des Umgebungseinflusses, wie Sauerstoff- und Wasserdampfpartialdruck, vorgestellt und gedeutet. Die Korrelation zwischen der Sauerstoff- bzw. Silicium-Selbstdiffusion und diffusionsgesteuerten Eigenschaften wird am Beispiel des parabolischen Wachstums einer SiO_2 - oder Silicatglasschicht bei der Oxidation siliciumhaltiger Werkstoffe und am Beispiel der Viskosität von Gläsern, bzw. des Deformationsverhaltens glasphasenhaltiger Werkstoffe im einzelnen vorgeführt.

2. EXPERIMENTELLE VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON SAUERSTOFF- UND SILICIUM-TRACERDIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN

Von den wichtigsten Netzwerkbildnerspezies silicatischer Systeme, Sauerstoff und Silicium, liegen in der Literatur nur sehr wenige Daten zur Beweglichkeit vor (1). Das hat im wesentlichen zwei Gründe: einmal existieren von Sauerstoff und Silicium keine oder nur sehr kurzlebige Radioisotope und zum anderen zeichnen sich diese Spezies im Vergleich zu den Netzwerkwandlern durch sehr kleine Diffusionskoeffizienten aus. Beide Gründe führen zu einem erheblich größeren experimentellen Aufwand bei der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten. Es müssen stabile Isotope herangezogen und somit isotopenspezifische Nachweisverfahren entwickelt werden, vgl. Tabelle 1.

Tabelle 1 Sauerstoff- und Silicium-Isotope, sowie deren isotonen-spezifischer Nachweis

a) Sauerstoff

0 14	0 15	0 16	0 17	0 18	0 19	0 20
71 s	2.1 m	99.759	0.0347	0.2039	29 s	13.6 s
β^+ , γ	β^+				β^- , γ	β^- , γ

(a) Massenspektrometrische Methoden ^{17}O , ^{18}O

(b) Kernaktivierungsanalytische Methoden ^{17}O (d,n) ^{18}F
 ^{18}O (p,n) ^{18}F
 ^{18}O (p, α) ^{15}N

b) Silicium

Si 26	Si 27	Si 28	Si 29	Si 30	Si 31	Si 32
2.1 s	4.2 s	92.21	4.70	3.09	2.6 h	280 a
β^+ , γ	β^+ , γ				β^- , γ	β^-

(a) Radioisotopen Methoden * ^{31}Si , (^{32}Si)

(b) Massenspektrometrische Methoden ^{30}Si

(c) Kernaktivierungsanalytische Methoden ^{30}Si (n, γ) ^{31}Si

* Die geringe Halbwertszeit (2.6 h) des Radioisotops ^{31}Si beschränkt die Anwendbarkeit dieses Tracers auf die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten $> 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$. Das langlebige ^{32}Si (280 a) läßt sich nur über aufwendige Neutronen-Kernreaktionen herstellen und ist gegenwärtig als Diffusionstracer nicht erhältlich.

Tracer-Diffusionsmethoden basieren darauf, daß das in seiner Beweglichkeit zu untersuchende Element isotopisch markiert wird, d.h. es erfolgt eine Anreicherung über die natürliche Häufigkeit des betreffenden Isotops hinaus, wobei eines der selteneren Isotope angereichert wird. Im Falle von Sauerstoff und Silicium haben sich Sauerstoff-18 bzw. Silicium-30 bewährt. Als isotopenspezifischer Nachweis stehen prinzipiell die folgenden Methoden zur Verfügung:

- Massenspektrometrie
- Kernaktivierungsanalyse
- Kernmagnetische Resonanz

Im folgenden soll jedoch nur auf die beiden ersten Verfahren eingegangen werden, da mit kernmagnetischen Resonanz-Verfahren noch keine Diffusionsanalysen am Sauerstoff (^{17}O) oder Silicium (^{29}Si) aufgrund geringer Nachweisempfindlichkeiten durchgeführt worden sind.

Die übliche Methode zur Ermittlung von Tracer-Diffusionskoeffizienten besteht darin, die Isotopenverhältnisse als Funktion des Ortes (Konzentrationsprofil) zu messen. Ist der Tracer-Diffusionskoeffizient konstant (im Falle eines Selbstdiffusionsexperimentes ist dies wegen der Abwesenheit eines chemischen Konzentrationsgefälles erfüllt), kann bei Kenntnis der Rand- und Anfangsbedingungen des Versuchssystems der Diffusionskoeffizient aus der zeitlichen Veränderung des Isotopenverhältnisses für einen festen Ort bestimmt werden.

2.1. Massenspektrometrische Verfahren

Massenspektrometrische Verfahren werden traditionell zum Nachweis stabiler Isotope eingesetzt, wobei die Isotopenanalyse gasförmiger Bestandteile am einfachsten durchzuführen ist. Deshalb wurden z.B. die ersten Sauerstoff-Tracer-Diffusionsmessungen über den Gas-Festkörper-Isotopenaustausch erhalten. Zur Ermittlung des Isotopenkonzentrationsprofils im Festkörper selbst muß eine Schichtenteilung vorgenommen werden und aus dem abgetragenen Material die interessierenden Elemente der massenspektrometrischen Analyse zugeführt werden. Dies kann mit Hilfe einer chemischen Extraktion der betreffenden Elemente unter Bildung gasförmiger Verbindungen erfolgen oder mittels einer massenspektrometrischen Direktanalyse der beim Abtragungsprozeß

entstehenden Ionen (Sekundär-Ionen). Somit können die folgenden massenspektrometrischen Verfahren unterschieden werden:

- Gas-Festkörper-Isotopenaustausch
massenspektrometrische Analyse des Gasraums bzw.
von Gasraum und Festkörper
- Konzentrationsprofilbestimmung
Schichtenteilung und chemische Extraktion bzw.
Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie (SIMS)

2.1.1. Gas-Festkörper-Isotopenaustausch - Analyse des Gasraums

Dieses Verfahren ist erstmals von Haul und Just (2) eingeführt worden und beruht darauf, daß eine mit ^{18}O angereicherte Sauerstoffatmosphäre auf ein Festkörpersystem einwirkt, an dem der Sauerstoff-Diffusionskoeffizient ermittelt werden soll. Die Abnahme des Anreicherungsgrades in der Gasatmosphäre, also die Abnahme des Isotopenverhältnisses von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ wird massenspektrometrisch als Funktion der Zeit verfolgt. Dabei kann die gemessene Abnahme des ^{18}O -Anreicherungsgrades nicht direkt der Selbstdiffusion im Festkörper zugeordnet werden. Der Isotopenaustausch wird in mehreren Einzelschritten ablaufen, die jedoch im wesentlichen in zwei Vorgängen zusammengefaßt werden können:

- Phasengrenzreaktion
- Volumendiffusion

Lediglich bei sehr großen Diffusionszeiten wird die Phasengrenzreaktion vernachlässigbar sein. Aus vakuumtechnischen Gründen ist jedoch die Diffusionszeit begrenzt (Leckrate von Reaktionsgefäßen, Isotopenverdünnung aufgrund eindiffundierenden Sauerstoffs), so daß in vielen Fällen Phasengrenzreaktion und Volumendiffusion entkoppelt werden müssen. Dies ist im allgemeinen recht schwierig, da genaue Daten über die Phasengrenzreaktion oft nicht bekannt sind. Eine weitere Schwierigkeit entsteht durch die Forderung einer möglichst großen Oberfläche des zu untersuchenden Systems; nur dann kann der Isotopenaustausch mit den Reaktionsgefäßwänden vernachlässigt werden. Es müssen also feine Teilchen oder Pulver vorliegen, am besten in Form von Kugeln oder Fäden, um die Lösung der Diffusions-Differentialgleichung zu vereinfachen. Bei Gläsern kann die Herstellung derartiger geometrischer Formen zu Veränderungen der chemischen Oberflächenzusammensetzung und der Glasstruktur führen, so daß die ermittelten

Diffusionskoeffizienten nicht notwendigerweise repräsentativ für das Kompaktmaterial sind.

Die mathematische Behandlung des Gas-Festkörper-Isotopenaustausches läßt sich auf den Fall der Diffusion aus einer volumenkonstanten, "gut gerührten" Flüssigkeit in einen Festkörper zurückführen (3). Gase stellen dabei stets eine gut gerührte Flüssigkeit dar. Liegt ein diffusionskontrollierter Vorgang vor (momentane Einstellung des Gleichgewichts zwischen Festkörperoberflächen und Gas, charakterisiert aufgrund des Verteilungskoeffizienten α ; konstanter Diffusionskoeffizient D im Festkörper), so gilt für den Fall der unendlich ausgedehnten Platte der Dicke l

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{c_0 - c_t}{c_0 - c_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\lambda(1+\lambda)}{1+\lambda + \lambda^2 q_n^2} \exp(-4q_n^2 Dt/l^2) \quad (2.1)$$

mit c_0 , c_t , c_∞ = Konzentrationen von ^{18}O im Gasraum zur Zeit $t = 0$, t , $t = \infty$

$$\lambda = (\text{Gasvolumen})/(\alpha \cdot \text{Festkörpervolumen})$$

M_t , M_∞ = eindiffundierte ^{18}O -Mengen zur Zeit t , $t = \infty$

q_n = positive Wurzeln von $\tan q_n = -\lambda q_n$

c_∞ kann bestimmt werden aus der Beziehung

$$\lambda = (c_\infty - c_1) / (c_0 - c_\infty) \quad (2.2)$$

mit c_1 = natürliche Häufigkeit von ^{18}O im Festkörper.

Entsprechende Lösungen für Kugeln oder Zylinder finden sich bei J. Crank (3).

Für kleine Werte von M_t/M_∞ , d.h. geringer Austausch bzw. kleine Diffusionszeiten ist die folgende Lösung abgeleitet worden (4):

$$1 - \frac{M_t}{M_\infty} \cdot \frac{1}{(1+\lambda)} = \frac{c_t - c_1}{c_0 - c_1} = \exp\left(\frac{4Dt}{\lambda^2 l^2}\right) \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{2\sqrt{Dt}}{\lambda l}\right) \right] \quad (2.3)$$

Kann die Phasengrenzreaktion nicht vernachlässigt werden, d.h. liegen Diffusion und Phasengrenzreaktion gleichzeitig vor, so ist ein Approximationsverfahren anzuwenden, wie es von Haul, Dümbgen und Just (5) angegeben worden ist. Dieses liefert außer dem Diffusionskoeffizienten auch die Konstante der Phasengrenzreaktion.

Als meßtechnische Schwierigkeit bei der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten nach dem Gas-Festkörper-Isotopenaustausch-Verfahren kann sich der Einfluß von Verdampfungsvorgängen auswirken. Insbesondere bei hohen Temperaturen kann die Verdampfung des Tracers dazu führen, daß kleinere Diffusionskoeffizienten vorgetäuscht werden. Eine Abschätzung des Verdampfungseinflusses setzt die Kenntnis der Verdampfungsgeschwindigkeit v im untersuchten Temperaturbereich voraus. Nach Dawson et al. (6) ist der Einfluß der Verdampfung vernachlässigbar, wenn $(v^2 t^2 / Dt)^{1/2} \leq 0.04$. Bei größeren Verdampfungsgeschwindigkeiten müssen die Meßwerte korrigiert werden (6, 7). Nähert sich jedoch $v^2 t^2$ dem Wert von Dt , dann sind Isotopenaustauschverfahren nicht mehr für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten anwendbar.

2.1.2. Gas-Festkörper-Isotopenaustausch - Analyse des Gasraums und des Festkörpers

Bei diesem Verfahren wird der Festkörper, dessen Sauerstoff-Diffusionskoeffizient bestimmt werden soll, einer strömenden Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt. Liegt ein unterschiedlicher ^{18}O -Anreicherungsgrad zwischen Gasraum und Festkörper vor, so kann dieses Diffusionsproblem auf den Fall der Diffusion in oder aus einem Festkörper zurückgeführt werden, wobei die Konzentration an dessen Oberfläche während der Diffusionszeit konstant gehalten wird (z.B. strömendes Gas).

Die experimentelle Erfüllung dieser Randbedingung kann dadurch erzielt werden, daß die Unterschiede in der natürlichen Häufigkeit, d.h. die isotopischen Feinvariationen zwischen Sauerstoffgas und SiO_2 -Glas ausgenutzt werden (8), so daß auf eine zusätzliche ^{18}O -Anreicherung verzichtet werden kann. Diese natürlichen Feinvariationen

liegen in der Größenordnung von 10 - 20 ‰ (vgl. Abb. 1) und müssen für das verwendete Sauerstoffgas und das zu untersuchende SiO₂-Glas bestimmt werden.¹⁾

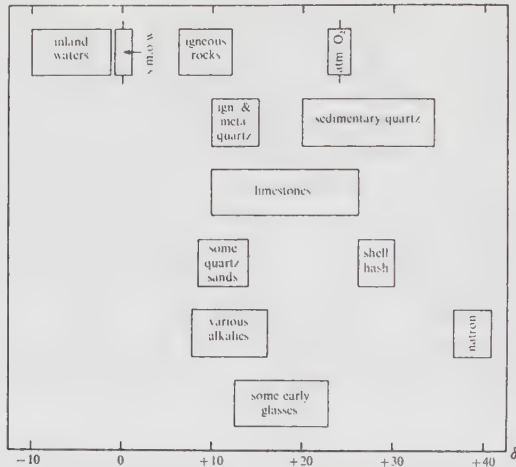


Abb.1 Sauerstoff-18-Gehalt einiger Gesteine und Rohstoffe für die Glasherstellung, sowie des atmosphärischen Sauerstoffs (9). δ = Sauerstoff-18-Gehalt in ‰ bezogen auf den Gehalt im Standard Meereswasser (standard mean ocean water = s.m.o.w.)

Die Standardabweichung üblicher Doppeleinlaß-Massenspektrometer mit Doppelauffänger liegt bei 0.1 ‰, so daß die vorliegenden ¹⁸O-Konzentrationsunterschiede mit hinreichender Genauigkeit erfaßt werden können. Nach dem Diffusionsvorgang muß die gesamte ¹⁸O-Konzen-

¹⁾ Die Feinvariationen werden in der δ-Notierung angegeben

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Probe}} = \frac{(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}})_{\text{Probe}} - (\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}})_{\text{Standard}}}{(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}})_{\text{Standard}}} \quad [‰] ,$$

die den Vorteil besitzt, daß keine absoluten Isotopen-Häufigkeitsbestimmungen durchgeführt werden müssen. Ist z.B. das (¹⁸O/¹⁶O)-Verhältnis in der Probe um 1% größer als im Standard, so wird $\delta^{18}\text{O}_{\text{Probe}} = 10 ‰$.

tration im Festkörper ermittelt werden. Die Extraktion des Sauerstoffs für die anschließende Isotopenanalyse erfolgt durch Umsetzung mit BrF_5 oder einem anderen geeigneten Extraktionsmittel (vgl. Kap. 2.1.3.).

Die Lösung der Diffusionsgleichung für den Fall einer Platte mit der Dicke l lautet (3)

$$1 - \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{\bar{c} - c_f}{c_i - c_f} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\left[\frac{(2n+1)}{l} \pi\right]^2 Dt\right)^{1)} \quad (2.4)$$

mit $c_i \hat{=}$ $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis im Ausgangsmaterial ($t = 0$)

$c_f \hat{=}$ $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis an der Probenoberfläche ($t > 0$)

$\bar{c} \hat{=}$ $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis des strömenden Gases

$\bar{c} \hat{=}$ $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis gemittelt über die gesamte Probe.

Für hinreichend große Diffusionszeiten stellt das erste Glied der Reihe in Gleichung (2.4) bereits eine gute Näherung dar, so daß gilt

$$\frac{\bar{c} - c_f}{c_i - c_f} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{l^2}\right) \quad (2.5)$$

Die hier beschriebene Methode ist für die Bestimmung der Sauerstoffdiffusion im SiO_2 -Glas eingesetzt worden, indem SiO_2 -Glasfäden einer strömenden Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt wurden (8). Die Differenz zwischen der isotopischen Zusammensetzung von Sauerstoffgas und SiO_2 -Glas betrug im vorliegenden Fall $16 \text{ }^0\text{/}\text{oo}$.

1) Diese Lösung folgt auch unmittelbar aus Gleichung (2.1), wenn $\lambda = \infty$ gesetzt wird; d.h. das Gasvolumen ist unendlich groß gegenüber dem Festkörpervolumen; ferner wird dann $q_n = (n + 1/2)\pi$.

Tabelle 2 Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten berechnet aus dem Sauerstoff-Isotopenaustausch zwischen SiO_2 -Glasfasern und Sauerstoffgas.

T [°C]	t [h]	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$ [‰]	R	D [cm ² /s]
1012	168.60	-11.24	+ 4.53	0.972	2.30×10^{-17}
1151	49.30	- 3.56	+ 5.01	0.448	4.04×10^{-14}
1205	16.40	- 5.88	+ 5.01	0.607	5.56×10^{-14}
1207	24.00	- 5.00	+ 4.53	0.531	5.66×10^{-14}
1244	16.50	- 5.33	+ 4.53	0.555	7.31×10^{-14}
1272	14.50	- 5.75	+ 5.06	0.599	6.58×10^{-14}
1283	4.80	- 7.11	+ 4.53	0.680	1.21×10^{-13}
1295	4.70	- 7.51	+ 5.06	0.719	9.34×10^{-14}
1341	5.40	- 7.61	+ 5.01	0.725	7.76×10^{-14}
1429	2.75	- 8.11	+ 5.01	0.759	1.15×10^{-13}

$$\delta^{18}\text{O}_{i,\text{SiO}_2} = -11.64 \text{ ‰}; R = \frac{\bar{c} - c_f}{c_i - c_f} = \frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2} - \delta^{18}\text{O}_{f,\text{SiO}_2}}{\delta^{18}\text{O}_{i,\text{SiO}_2} - \delta^{18}\text{O}_{f,\text{SiO}_2}}$$

In Tabelle 2 sind die einzelnen Meßwerte und die nach der Beziehung in Abb. 2 berechneten Diffusionskoeffizienten zusammenstellt.

Abb. 3 zeigt die Diffusionskoeffizienten in der Arrhenius-Darstellung. In Kap. 4.1.1. wird die Diskussion der Ergebnisse und der Vergleich mit den bisher aus der Literatur vorliegenden Daten erfolgen.

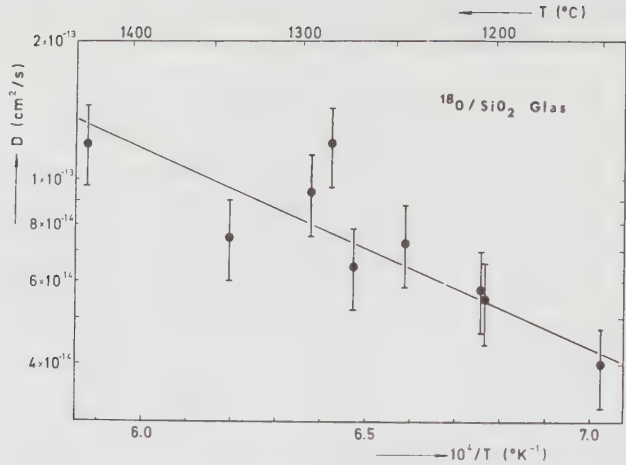


Abb. 3 Sauerstoff-Tracer-Diffusionskoeffizienten im SiO_2 -Glas unter Ausnutzung der natürlichen Häufigkeit von Sauerstoff-18 im SiO_2 -Glas und in der O_2 -Atmosphäre (8).

2.1.3. Konzentrationsprofilbestimmung - Chemische Extraktion

Um das häufig auftretende Problem der Trennung von Phasengrenzreaktion und Volumendiffusion zu umgehen, sind Methoden entwickelt worden, die eine isotopische Markierung im Festkörper selbst vorsehen, wie z.B. die Kontaktierung einer dotierten und einer undotierten Probe. Dabei stellen sich im wesentlichen zwei neue Probleme ein:

- Art der Kontaktierung bei identischer chemischer Zusammensetzung beider Proben (im Falle von Selbstdiffusionsexperimenten)
- Konzentrationsprofilermittlung, d.h. Art der Schichtenteilung und Isotopenanalyse

Bei oxidischen Gläsern scheidet eine Dotierung durch Aufdampfen weitgehend aus, da die Oxide sich im allgemeinen beim Verdampfen zersetzen. Mittels Sputter- oder Elektronenstrahl-Verdampfungsanlagen ist sehr häufig eine Erzeugung dünner, oxidischer, glasiger Schichten zu erzielen (z.B. Elektronenstrahlverdampfung von SiO_2).

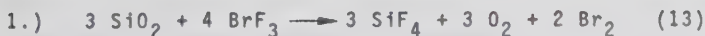
Bei niedrigschmelzenden Gläsern sind Erfolge erzielt worden, indem das Isotopenmaterial in Gläsern eingeschmolzen, diese dann auf der nicht-dotierten Glasunterlage aufgeschmolzen und als dünne Schicht ausgepreßt wurden (12).

Die Art der Schichtenteilung zur Ermittlung des Isotopenprofils richtet sich nach der Gesamteindringtiefe und der sich anschließenden Isotopenanalyse. Mechanische Abtragungen (Schleifen, Polieren) sind mit einem Fehler von mindestens $\pm 1 \mu\text{m}$ behaftet und setzen somit selbst bei extrem langen Diffusionszeiten (ca. 10^7s) eine untere Grenze der Diffusionskoeffizientenbestimmung bei $10^{-14} - 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ fest. Durch das Abätzen mit Flußsäurelösungen ist eine um den Faktor 10 genauere Abtragung möglich (Bestimmung des Gewichtsverlustes nach der Ätzung), vorausgesetzt, daß dem HF-Angriff keine selektive Herauslösung von Glasbestandteilen vorausseilt und die Ätzung selbst weitgehend gleichmäßig erfolgt.

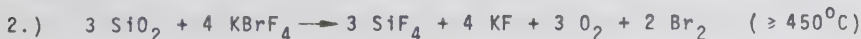
Die Isotopenanalyse hat am abgetragenen Schleifgut bzw. an den in Lösung gegangenen Bestandteilen zu erfolgen. Dabei ist ein vollständiges Erfassen des abgetragenen Materials meist nicht möglich, aber auch nicht erforderlich, da lediglich das Isotopenverhältnis bestimmt wird.

Die Überführung des abgetragenen Isotopenmaterials in die Gasphase kann mittels verschiedener chemischer Reaktionen, unter Verwendung evakuierbarer Reaktionsgefäße bewerkstelligt werden.

Für die Sauerstoff- bzw. Siliciumextraktion aus Gläsern kommen in Frage:



Nach diesem Verfahren können nahezu alle oxidischen Systeme abgeschlossen werden, wobei Sauerstoff freigesetzt wird und die Kationen im allgemeinen als flüchtige Fluoride anfallen. Experimentell leichter als das flüssige BrF_3 sind Fluoridverbindungen zu handhaben, die bei Zimmertemperatur fest sind und sich erst bei höheren Temperaturen in BrF_3 zersetzen. Dazu zählen Verbindungen wie KBrF_4 und BrF_2SbF_6 (14):



Für Extraktionen zur Ermittlung isotopischer Feinvariationen (vgl. Kap. 2.1.2.) sind Methoden erforderlich, die eine vollständige Überführung in die Gasphase gewährleisten, um Isotopie-Effekte zu vermeiden. Erfolgreich eingesetzt wurden die Verbindungen BrF_5 (15) und neuerdings auch XeF_2 (16):



Öblicherweise wird der freigesetzte Sauerstoff noch in CO_2 umgewandelt (Kontakt mit glühender Kohlelektrode), da die Isotopenanalyse eines inerten Gases zuverlässiger durchgeführt werden kann.

Soll der Einsatz der aggressiven und wenig lagerungsbeständigen Bromverbindungen umgangen werden, eignet sich für viele Zwecke auch die folgende Umsatzreaktion:



statt Hg(CN)_2 kann auch AgCN verwendet werden (18). Im Falle des SiO_2 -Glasses versagt die Reaktion, konnte aber erfolgreich bei bleisilicatischen Gläsern eingesetzt werden (12).

Für die Siliciumextraktion läßt sich der Umsatz nach



ausnutzen, wobei das BF_3 erst bei Temperaturen von $> 350^\circ\text{C}$ durch die Zersetzung von NaBF_4 bereitgestellt wird. Diese Reaktion ist nur für die Extraktion von Si zu SiF_4 anwendbar, da der Sauerstoff in einem nichtflüchtigen Boroxifluoridkomplex eingeschlossen wird. Das Verfahren wurde für die Ermittlung von Silicium-Diffusionskoeffizienten in einem $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glas (20, 21), sowie bei bleisilicatischen Systemen eingesetzt (21).

Die Isotopen-Analyse erfolgt im Falle der Umwandlung von O_2 in CO_2 anhand der Massen 44, 46 und 48 ($^{12}\text{C } ^{16}\text{O}_2$, $^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C } ^{18}\text{O}_2$) (22), im Falle der Siliciumextraktion anhand der entstehenden Siliciumfluorid-Fragmentionen SiF_4^+ , SiF_3^+ , SiF_2^+ , SiF^+ , SiF_2^{2+} , SiF^{2+} ; die stärksten Intensitäten werden für SiF_3^+ und SiF_2^{2+} be-

obachtet, so daß die Isotopenanalyse von ^{30}Si / ^{28}Si auf die Bestimmung der Massenverhältnisse 87/85 und 34/33 hinausläuft (21).

In Abb. 4 wird das Massenspektrum von SiF_4 mit seinen aufgrund der Elektronenstrahl-Ionisierung entstandenen Fragmentionen vorgestellt. Dabei wurde das SiF_4 durch thermische Zersetzung von BaSiF_6 hergestellt. Aufgrund des relativ schlechten Auflösungsvermögens des verwendeten Massenspektrometers bei höheren Massen, läßt sich die natürliche Häufigkeit des Siliciums (3.1%) nur am Verhältnis 34/33 ablesen, aber nicht am Verhältnis 87/85. Das Ergebnis der Silicium-Extraktion aus unterschiedlich angereichertem SiO_2 mit Hilfe von NaBF_4 zeigt Abb. 5. In Abb. 6 sind einige typische Isotopen-Massenspektren aufgeführt, wie sie sich längs eines Diffusionsprofils von Silicium-30 ergeben, wenn von einer mit 95.5 % ^{30}Si -angereicherten Dotierungsschicht ausgegangen und das Diffusionsprofil bis zur natürlichen Anreicherung verfolgt wird (21). Ist die mit Isotopen dotierte Schicht hinreichend dick, d.h. Dicke $d > 2\sqrt{Dt}$, so kann das System als beidseitig unendlich ausgedehnt aufgefaßt werden; es gilt dann (3),

$$c(x,t) = c_{\max} - \frac{c_{\max} - c_{\min}}{2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (2.6)$$

wobei $c_{\max}$ der Anreicherungsgrad des betreffenden Isotops in der Dotierungsschicht ist, $c_{\min}$ die natürliche Häufigkeit des Isotops.

Für den Fall, daß die Dicke der Dotierungsschicht kleiner als $2\sqrt{Dt}$ ist, also ein "halbunendliches" System vorliegt, gilt (3).

$$c(x,t) = \frac{c_{\max}}{2} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{d+x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{d-x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (2.7)$$

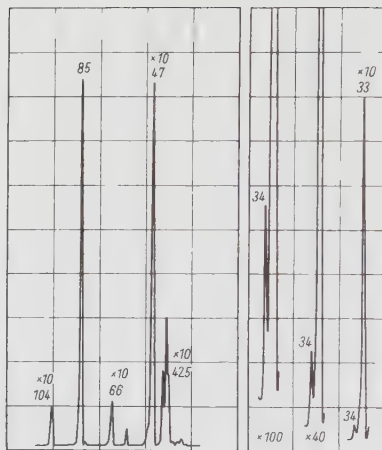


Abb. 4 Massenspektrum von SiF_4 : thermische Zersetzung von BaSiF_6 ; Ionisierung mit 70 eV-Elektronen (in Klammern Massenzahl dividiert durch Ladung).

$^{28}\text{SiF}_4^+(104)$, $^{28}\text{SiF}_3^+(85)$, $^{28}\text{SiF}_2^+(66)$, $^{28}\text{SiF}^+(47)$,
 $^{28}\text{SiF}_3^{2+}(42.5)$, $^{30}\text{SiF}_2^{2+}(34)$, $^{28}\text{SiF}_2^{2+}(33)$.

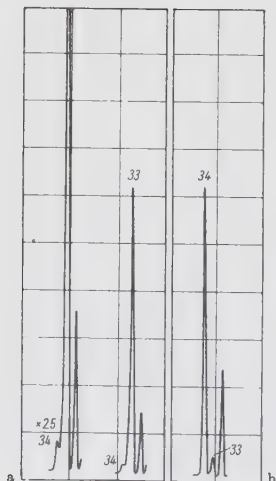


Abb. 5 Eichmassenspektrum von SiF_4 (Reaktion von 0.5 mg SiO_2 mit NaBF_4)

(a) SiO_2 , natürliche Häufigkeit von ^{30}Si (3.1%)

(b) SiO_2 , angereichert mit 95.5% ^{30}Si

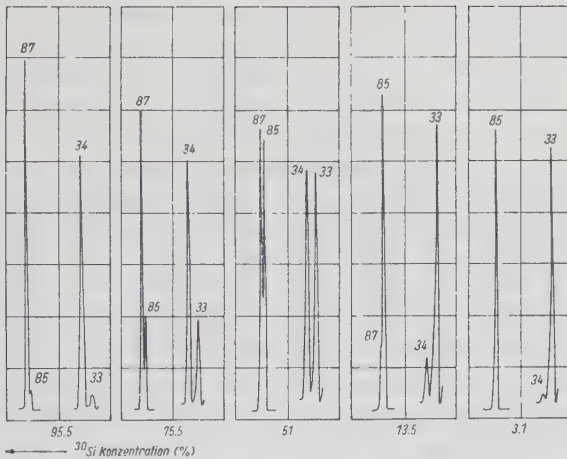


Abb. 6 Isotopen-Massenspektrum von SiF_3^+ (87/85) und SiF_2^{2+} (34/33) für unterschiedliche Orte längs eines Diffusionsprofils von ^{30}Si in einem $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glas.

2.1.4. Konzentrationsprofilbestimmung - Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie

Eine wesentlich empfindlichere Abtragungsmethode stellt das Ionen-ätzen (1 - 20 keV) dar, das Abtragungen mit einer Genauigkeit zwischen 10 und 100 Å gestattet und sich somit für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten $< 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ anbietet. Dabei kann mit unterschiedlichen Ionenarten geätzt werden; üblich sind positiv geladene Argonionen, aber auch Sauerstoffionen (negativ oder positiv) werden verwendet. Wird das Ionenätzen mit einer massenspektrometrischen Analyse der beim Abtragungsvorgang erzeugten Sekundärionen verknüpft, so liegt das Prinzip der sog. Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie (SIMS) vor, deren Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten in der Literatur vielfach dargestellt sind, z.B. (23 - 26).

Der Einsatz der SIMS-Methode für Profilmessungen von stabilen Tracern kann aufgrund folgender Effekte erschwert werden:

- Das Ionenätzen führt häufig, insbesondere bei größeren Ätztiefen $> 1 \mu\text{m}$, zu einer kraterförmigen Ätzgrube, die wegen des flachen Flankenabfalls eine Verfälschung des Konzentrationsprofils bewirkt. Mechanische Aperturvorrichtungen (CAMECA-Ionen-Mikroskop) oder elektronisches "gating", d.h. Abschalten des Detektors, wenn der Primärstrahl auf die Kraterflanke trifft, (ARL Ionen-Mikrosonde), schaffen weitgehend Abhilfe.
- Bei elektrisch nicht-leitenden Probenoberflächen (Gläsern) entstehen wegen der auftretenden Primärionen Aufladungserscheinungen (Raumladungen), wodurch eine Wanderung von Glaskomponenten (speziell der leicht beweglichen Alkaliionen) induziert wird und damit eine Abreicherung am Ort der Analyse vorgetäuscht wird (27, 28). Eine teilweise Verbesserung wird durch "Fluten" der Probenoberfläche mit thermischen Elektronen erzielt (24), negativ geladene Primärionen erzeugen aufgrund der entgegengerichteten Coulomb-Wechselwirkung einen Anreicherungsseffekt.

Die besten Ergebnisse werden mit einer Primärstrahlung neutraler Teilchen erreicht (24, 26), aber selbst hierbei bleibt noch die Aufladung durch Sekundärelektronen übrig. Eine Kühlung der Probe (-180°C) führt bei den Alkaliionen zu einer Reduzierung der Beweglichkeit und verringert damit die aufladungsinduzierte Wanderung (29).

- Kondensation des abgetragenen Materials kann bei längeren Ätzzeiten die Messungen beeinträchtigen.

Die bei der Analyse chemischer Konzentrationsprofile sonst störende Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Matrixzusammensetzung spielt bei Selbstdiffusionsexperimenten mit stabilen Isotopen keine Rolle. Selbst eine Instabilität der Ionenausbeute macht sich auf die Bestimmung der Isotopenverhältnisse kaum störend bemerkbar. Eine Änderung der Abtragsrate mit wachsender Eindringtiefe wirkt sich jedoch nachteilig auf die Ortsbestimmung aus.

Für Selbstdiffusionsuntersuchungen ist das SIMS-Verfahren bisher bei der Sauerstoff-Diffusion in oxidischen und in geologisch inte-

ressanten Silicaten (30), sowie bei der Silicium-Diffusion in SiO_2 -Glas (31) eingesetzt worden.

2.2. Aktivierungsanalytische Verfahren

Wird eine Probe mit Teilchen (Protonen, Neutronen, Ionen) bestrahlt, so können Kernreaktionen hervorgerufen werden, die spezifisch für ein bestimmtes Isotop sind. Die im allgemeinen radioaktiven Reaktionsprodukte können dann aufgrund ihrer typischen radioaktiven Eigenschaften wie Halbwertszeit, Art und Energie der emittierten Strahlung identifiziert werden.

2.2.1. Sauerstoff-Nachweis

Kernreaktionen, die spezifisch mit ^{17}O oder ^{18}O ablaufen, können in zwei Kategorien eingeteilt werden. Einmal kann die Umwandlung der Sauerstoffisotope (nach dem Diffusionsvorgang) in radioaktive Fluor-isotope ^{18}F (Halbwertszeit 1.7 h) ausgenutzt werden, so daß dann die Sauerstoffprofilmessung auf die Ortung des radioaktiven Fluors zurückgeführt werden kann. Zum anderen existieren Kernumwandlungen, bei denen eine Teilchenstrahlung entsteht, wobei deren Energieanalyse Hinweise über die Austrittstiefe und somit über das Diffusionsprofil liefert (letztere Analyse des Diffusionsprofils erfolgt zerstörungsfrei).

- Entstehung radioaktiven Fluors ^{18}F (32)

$^{17}\text{O} \text{ (d, n) } ^{18}\text{F}$ Beschuß mit 1 MeV Deuteronen

$^{18}\text{O} \text{ (p, n) } ^{18}\text{F}$ Beschuß mit 2.8 MeV Protonen

- Entstehung von Teilchenstrahlung

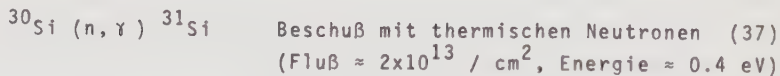
$^{17}\text{O} \text{ (} ^3\text{He, } \alpha \text{) } ^{16}\text{O}$ Beschuß mit 5.3 MeV ^3He -Ionen (33)

$^{18}\text{O} \text{ (p, } \alpha \text{) } ^{15}\text{N}$ Beschuß mit 450-800 keV Protonen (34, 35)
bzw. 1.765 MeV (Resonanzeinfang) (36)

Die Verfahren sind bisher nur für Sauerstoff-Selbstdiffusionsuntersuchungen in Oxiden eingesetzt worden.

2.2.2. Silicium-Nachweis

Für ^{30}Si existiert eine Kernumwandlung mittels thermischer Neutronen, wobei das radioaktive Isotop ^{31}Si (Halbwertszeit 2.6 h) entsteht.



Schwierigkeiten können bei dieser Kernreaktion durch die (n, γ) -Produkte anderer Elemente entstehen, die teilweise in ihrer emittierten Strahlung mit der des ^{31}Si (1.26 MeV) überlappen und oft bereits von Verunreinigungen dieser Störelemente hervorgerufen werden können. Hierzu zählen ^{24}Na (15 h), ^{76}As (26.5 h), ^{122}Sb (2.8 d).

Die Methode ist bisher nur für die Bestimmung der Silicium-Selbstdiffusion in Si (37) und SiC (38) eingesetzt worden.

2.3. Zusammenstellung von Sauerstoff- und Silicium-Tracer-Diffusionskoeffizienten

Im folgenden sind, nach Glassystemen geordnet, die aus der Literatur vorliegenden Tracer-Diffusionsdaten für Sauerstoff und Silicium aufgeführt, siehe Tabelle 3. Zum Vergleich sind Diffusionsdaten von kristallinen Silicaten und Oxiden zusammengetragen worden, wenn bei der chemischen Zusammensetzung Ähnlichkeiten mit den hier aufgeführten Gläsern vorliegen.

Tabelle 3 Sauerstoff- und Siliciumdiffusionsdaten in Gläsern (D_0 = exponentieller Vorfaktor, Q = Aktivierungsenergie, Diffusionskoeffizient $D = D_0 \exp(-Q/RT)$).

Methode	Zusammensetzung [Gew. %]			D_0 [cm ² /s]	Q [kJ/mol]	T [°C]	Literatur
¹⁸ O, gas/fest	40SiO ₂ , 20Al ₂ O ₃ , 40CaO			10 ⁴ -10 ⁹	398±95	1370-1530	(39)
¹⁸ O, gas/fest	40	20	40	18	227	1320-1540	(40)
¹⁸ O, gas/fest	40	20	40	7.5x10 ⁻³	247	765- 845	(41)
¹⁸ O, gas/fest	39.24	21.24	39.52	2.8x10 ⁻³	241±5	625- 830	(42)
³¹ Si, B ⁻	40.5	20.9	38.5	10 ²	293	1365-1430	(43)
³⁰ Si, NaBF ₄	40	19.6	40.3	1-10 ⁻³	230±40	660- 760	(21)
¹⁸ O, gas/fest	PbO, rhomb. Modifikation			5.4x10 ⁻⁵	94	490- 650	(44)
¹⁸ O, Hg(CN) ₂	88PbO, 12B ₂ O ₃			6x10 ⁻¹⁰	46±4	275- 425	(45)
¹⁸ O, gas/fest	67.5PbO, 25SiO ₂ , 7.5K ₂ O			3.2x10 ⁶	300±10	580- 680	(46)
¹⁸ O, Hg(CN) ₂	62	27	7	1x10 ⁻¹⁰	50±4	275- 425	(45)
³⁰ Si, NaBF ₄	79.6	20.3		4x10 ⁻¹¹	36±8	320- 400	(21)
¹⁸ O, gas/fest	B ₂ O ₃			2.5x10 ⁻²	137±33	350- 650	(47)
¹⁸ O, gas/fest	60.9B ₂ O ₃ , 18.4Al ₂ O ₃ , 20.7CaO			5.2x10 ⁻⁵	195±6	500- 600	(42)
¹⁸ O, gas/fest	42.5	23.2	34.3	9.5x10 ⁻⁷	148±2	475- 600	(42)
¹⁸ O, gas/fest	SiO ₂ , Quarz			3.7x10 ⁻⁹	230	1010-1220	(48)
¹⁸ O, (p, α)	SiO ₂ , Quarz ⊥ c-Achse			8x10 ⁻¹⁴		667	(34)
	c-Achse			4x10 ⁻¹²		820 bar H ₂ O	(34)
¹⁸ O, (p, n) ¹⁸ F	SiO ₂ , Hoch-Quarz			1.1x10 ⁻¹⁰	195	870-1180	(49)
	SiO ₂ , Hoch-Tridymit			1.1x10 ⁻⁹	195	1070-1280	(49)
¹⁸ O, gas/fest	SiO ₂			4.3x10 ⁻⁶	234	900-1250	(48)
¹⁸ O, gas/fest	SiO ₂			1.5x10 ⁻²	297	925-1225	(50)
¹⁸ O, gas/fest	SiO ₂			2x10 ⁻⁹	121	850-1250	(51)
¹⁸ O, BrF ₅	SiO ₂			4x10 ⁻¹¹	82±17	1150-1430	(8)
³⁰ Si, SIMS	SiO ₂			2.9x10 ²	577	1100-1400	(31)
¹⁸ O, gas/fest	86.5SiO ₂ , 13.5Na ₂ O			5x10 ⁻¹⁰	100	550- 700	(52)
¹⁸ O, gas/fest	80	20		7.9x10 ⁻²	186	1060-1395	(40)
¹⁸ O, gas/fest	72 SiO ₂ , 16 Na ₂ O, 12CaO			3.1x10 ⁻²	174	800-1470	(53)
¹⁸ O, gas/fest	72	16	12	2x10 ⁻³	278	460- 525	(41)
¹⁸ O, gas/fest	75SiO ₂ , 25K ₂ O			40	258±1	750-1000	(54)
¹⁸ O, gas/fest	64	36		0.24	193±2	700-1000	(54)
¹⁸ O, gas/fest	62.2	37.2		17	250	820- 900	(55)
¹⁸ O, BrF ₃	K(AlSi ₃ O ₈), Orthoklas			9x10 ⁻⁷	134	400- 800	(56)
¹⁸ O, BrF ₃	Na(AlSi ₃ O ₈), Albit			4.5x10 ⁻⁵	155	300- 800 bar H ₂ O	(56)
¹⁸ O, SIMS	Na(AlSi ₃ O ₈), Albit			2.5x10 ⁻⁸	109	400- 800	(30)
¹⁸ O, SIMS	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈), Anorthit			1.5x10 ⁻⁷	113	1 kbar H ₂ O	(30)
¹⁸ O, BrF ₅	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈), Anorthit			1.8	377	1280-1500	(11)
³¹ Si, B ⁻	60SiO ₂ , 20K ₂ O, 20SrO			8x10 ⁻¹¹		750	(57)

3. DEFEKTSTRUKTUR SILICATISCHER GLÄSER IM HINBLICK AUF DIFFUSIONSVORGÄNGE

Der Fortschritt, der bei der theoretischen Behandlung von Flüssigkeiten und Gläsern erzielt wurde, ist vergleichsweise gering zu der Entwicklung auf dem Gebiet der Gase und der kristallinen Festkörper. Bei Gasen diente die Vorstellung eines molekularen Chaos, bei Festkörpern die Vorstellung eines periodisch aufgebauten Kristallgitters als geeignete Basis für einen theoretischen Ansatz. Für Flüssigkeiten und Gläser ist leider eine allgemein akzeptierte Ausgangsbasis nicht gefunden worden, so daß eine Vielzahl von Vorstellungen zur Charakterisierung des "Glaszustandes" existieren. In Anbetracht der unterschiedlichen Ansätze sollen hier nur wenige allgemeine Aspekte herausgestellt werden, wobei auf die wesentlichsten thermodynamischen und strukturellen Vorstellungen, sowie auf die Natur der chemischen Bindung in Gläsern eingegangen werden soll. Im Vordergrund steht dabei die Frage, wodurch Defekte ¹⁾ (z.B. für die Diffusion von Netzbildnern) in Gläsern entstehen und welche Möglichkeiten ihrer Charakterisierung vorhanden sind.

3.1. Thermodynamische Aspekte

Im Rahmen der phänomenologischen Beschreibung des Glaszustandes werden Gläser als eingefrorene unterkühlte Flüssigkeiten aufgefaßt. Der Einfriervorgang, d.h. die Immobilisierung der strukturellen Konfiguration in der metastabilen unterkühlten Schmelze läßt sich durch die Einfriertemperatur bzw. "Glastemperatur" T_g (i. allg. als "Transformationstemperatur" bezeichnet) beschreiben. Gläser befinden sich somit hinsichtlich der auskristallisierten Phase thermodynamisch im Ungleichgewicht und hinsichtlich der unterkühlten Schmelze in einem thermisch strukturellen Ungleichgewicht.

¹⁾ Es ist im Zusammenhang mit Gläsern hier bewußt die Bezeichnung "Defekte" gewählt worden, um auf die Andersartigkeit gegenüber den Fehlstellen in kristallinen Festkörpern hinzuweisen.

Da der Einfriervorgang bei T_g Ähnlichkeit mit einer thermodynamischen Umwandlung 2. Ordnung besitzt, können versuchsweise die dafür von Ehrenfest abgeleiteten Beziehungen für Gläser geprüft werden (58):

$$dT_g / dP = \Delta \kappa / \Delta \alpha \quad (3.1)$$

$$dT_g / dP = V_g T_g \Delta \alpha / \Delta C_p \quad (3.2)$$

wobei $\Delta \kappa$, $\Delta \alpha$, ΔC_p die Unterschiede der Kompressibilität, der thermischen Ausdehnung und der Wärmekapazität zwischen Schmelze und Glas bei T_g sind. Die experimentelle Nachprüfung der Gleichungen (3.1) und (3.2) gestattet somit eine Aussage über das V-T-P-Verhalten von Gläsern generell zu erhalten. Der bei einer Vielzahl glasig erstarrender Substanzen erhaltene Befund ist, daß (3.1) nicht gilt, dagegen (3.2) fast immer erfüllt ist. Diese Beobachtungen sind identisch mit der Aussage, daß Gläser, die unter verschiedenen Drucken eingefroren wurden, bei gegebenem T und P unterhalb T_g unterschiedliche Volumina (daraus resultiert die Nichtgültigkeit von (3.1)), dagegen aber dieselbe Konfigurationsentropie (Gültigkeit von (3.2)) besitzen.¹⁾

Bei der Erörterung des Viskositäts-Temperaturverhaltens wird nochmals auf die thermodynamischen Beziehungen von Ehrenfest eingegangen werden, siehe Kap. 5.2.1.

Dem V-T-P-Verhalten der Schmelzen und Gläser ist die Zeitabhängigkeit des Einfriervorganges überlagert, d.h. die Abkühlgeschwindigkeit (allgemein die thermische Vorgeschichte) bestimmt die Lage von T_g und somit auch die unterhalb T_g sich einstellenden Glaseigenschaften.

¹⁾ Es läßt sich zeigen, daß die Differenz der relativen Volumenänderungen für $P=0$ bzw. für den Druck P durch

$$(\Delta V_0 - \Delta V_P) / V = [\Delta \kappa - \Delta \alpha (dT_g / dP)] P$$

gegeben ist (58). Würde Gleichung (3.1) zutreffen, so wäre die Differenz $(\Delta V_0 - \Delta V_P) = 0$, d.h. unabhängig vom herrschenden Druck während des Einfriervorgangs würden gleiche Volumina resultieren. Die experimentell ermittelte Abweichung von Gleichung (3.1) äußert sich darin, daß $\Delta \kappa / \Delta \alpha > (dT_g / dP)$ ist, somit wird $(\Delta V_0 - \Delta V_P) > 0$, d.h. die unter höheren Drucken eingefrorenen Gläser besitzen geringere Volumina.

Im Hinblick auf die Ausbildung thermisch aktivierter Defekte kommt dem Einfriervorgang eine besondere Bedeutung zu, da hier der für diese Temperatur (T_g) gerade noch im Gleichgewicht stehende thermisch strukturelle Zustand fixiert wird und damit auch die für diese Temperatur charakteristische Defektkonzentration. Die Folge davon ist, daß bei Temperaturen unterhalb T_g eine temperaturunabhängige Defektkonzentration vorliegt,

$$c_{\text{Def.}} \propto \exp(-\Delta H_f/RT_g) \neq f(T) \text{ für } T < T_g \quad (3.3)$$

wenn ΔH_f die Defekt-Bildungsenthalpie ist. ¹⁾ Für Diffusionsvorgänge, die über Defektstellen ablaufen, folgt dann weiter, daß die gemessene Aktivierungsenergie Q unterhalb T_g allein mit der Wanderungsenthalpie ΔH_m zu identifizieren ist und daß in dem exponentiellen Vorfaktor D_0 die temperaturunabhängige Defektkonzentration eingeht (45):

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \propto \exp(-\Delta H_f/RT_g) \exp(-\Delta H_m/RT) \quad (3.4)$$

1) Aus der Literatur liegen Daten vor, die eine Abschätzung der thermisch erzeugten Defektkonzentration zulassen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Dichteänderung abgeschreckter Gläser konnte auf die Bildungsenthalpie von Defekten geschlossen werden; z.B. $\Delta H_f = 210 \text{ kJ/mol}$ für ein $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{ SiO}_2$ -Glas (59). Ferner liegen Messungen vor, die angeben, um welchen Enthalpiebetrag abgeschreckte Gläser über getemperten liegen; für ein $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{ SiO}_2$ -Glas beträgt dieser Wert $\Delta H = 67 \text{ J/g}$ (60). Mit der Dichte des getemperten Glases ($\rho = 2.43 \text{ g/cm}^3$) ergibt sich dann eine Defektkonzentration von $c = (\Delta H \cdot \rho / \Delta H_f) \cdot N_L \approx 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Wird diese Defektkonzentration mit den maximalen Fehlstellenkonzentrationen (d.h. in der Nähe des Schmelzpunktes) kristalliner Stoffe verglichen, so liegt sie um eine Größenordnung über der von Metallen und um zwei Größenordnungen über der von Alkalihalogenidkristallen. Die hohe thermische Defektkonzentration in Gläsern ist offensichtlich verantwortlich für die erhebliche Änderung praktisch sämtlicher Glaseigenschaften im Einfrierbereich.

Die teilweise beobachteten extrem kleinen D_0 -Werte lassen sich auf diese Weise erklären.¹⁾ Bei Diffusionsvorgängen oberhalb T_g wird eine höhere Aktivierungsenergie beobachtet, da jetzt zusätzlich zu der Wanderungsenthalpie noch die Defekt-Bildungsenthalpie aufgebracht werden muß, vgl. Abb. 7a. Vom Erscheinungsbild liegt eine Ähnlichkeit zu Diffusionsvorgängen in Kristallen mit Fremdfehlordnung (geringe Aktivierungsenergie) vor, bei denen mit wachsender Temperatur schließlich der Einfluß der Eigenfehlordnung (hohe Aktivierungsenergie) überwiegt, vgl. Abb. 7b.

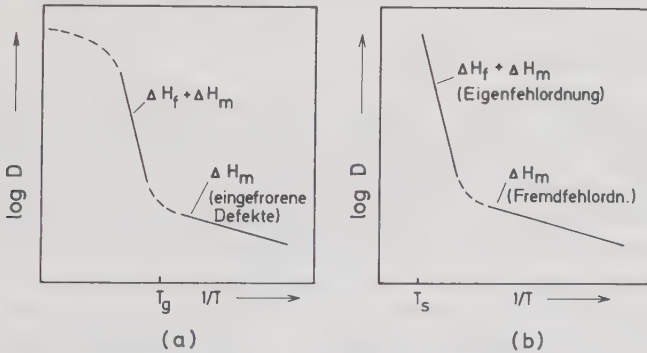


Abb. 7 Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in glasigen (a) und kristallinen (b) Stoffen
 (a) Glas: eingefrorene Defekte für $T < T_g$
 (b) Ionenkristall mit Verunreinigungen: Übergang von Fremd- zu Eigenfehlordnung bei steigender Temperatur (T_s = Schmelztemperatur)

¹⁾ Eine alternative Erklärung für das Auftreten kleiner D_0 -Werte stellt die Annahme negativer Wanderungsentropien (ΔS_m) dar:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \propto \exp(\Delta S_m/R) \exp(-(\Delta H_f + \Delta H_m)/RT)$$

somit $D_0 \propto \exp(\Delta S_m/R)$. $\Delta S_m < 0$ tritt auf, wenn der Diffusionsschritt mit lokalen Dichteerhöhungen verknüpft ist; bei einer Sauerstoffdiffusion über das Zwischengitter ist dieser Effekt in einigen Metallen und Ionenkristallen beobachtet worden, vgl. auch (45).

Bei Temperaturen weit oberhalb T_g , d.h. bei einer bestimmten Viskosität der Glasschmelze, wird die Berechnung der Defektkonzentration nach $c_{Def.} \propto \exp(-\Delta H_f/RT)$ wenig sinnvoll, da eine weitgehende Depolymerisation des Glasnetzwerkes eintritt und somit die Schmelze nicht mehr als parakristallines System beschrieben werden kann. Die Folge ist, daß die Aktivierungsenergie des Diffusionsvorganges wieder abnimmt. Auf die Tatsache, daß das in Abb. 7a skizzierte Verhalten besonders ausgeprägt bei der Sauerstoffdiffusion in mehrkomponentigen Silicatgläsern auftritt, wird in Kap. 4.2. näher eingegangen.

3.2. Strukturelle Aspekte

Die Bezeichnung "glasig" oder "amorph" bezieht sich auf die Beschreibung einer "nicht-kristallinen" Anordnung, ohne daß der Grad der Abweichung von der Kristallinität angegeben wird. Die Frage nach der Natur des Glaszustandes wirft somit das Problem der Einführung von Ordnungsparametern auf. Die Vorstellungen zur Glasstruktur sind frühzeitig durch zwei Modelle geprägt worden, deren Aussagen ursprünglich widersprüchlich erschienen: die "Kristallit-Vorstellung" und die "regellose Netzwerk-Vorstellung" (random network). Heute ist dieser Widerspruch weitgehend aufgehoben, nachdem erkannt worden ist, daß Gläser komplizierte Mikrostrukturen ("Gefüge") ausbilden können, die in ihrem Ordnungsgrad von völliger Regellosigkeit (Amorphie) bis hin zu polykristallitähnlichen Konfigurationen reichen. Somit ergibt sich je nach Glassystem die Alternative, die Glasstruktur als eine mehr oder weniger gestörte kristalline Anordnung oder als statistisch ungeordnetes Ensemble aufzufassen, das mehr oder weniger stark vorgeordnete Teilbereiche besitzt.

Werden die folgenden Betrachtungen auf Silicatsysteme beschränkt, so läßt sich die Glasstruktur anhand einer Nahordnung - bestehend im einfachsten Fall aus SiO_4 -Tetraedern - und durch einen bestimmten Grad einer Fernordnung - abhängig von dem Verknüpfungsschema der Tetraeder untereinander - beschreiben. Im SiO_2 -Glas (Kieselglas) kann die Nahordnung durch den mittleren Silicium-Sauerstoff-Bindungsabstand von $1.6 \text{ \AA}$ charakterisiert werden, dagegen die Fernordnung durch den mittleren Si-O-Si-Bindungswinkel von ca. 145° . Die Einführung unterschiedlicher Kationen (Netzwerk wandler) in das Silicat-

Netzwerk, d.h. die Bildung nicht-brückenbildender Sauerstoffe (Si-O-X) ändert überwiegend die Nahordnung, indem die Si-O -Bindungsabstände geändert werden.

In Abb. 8 wird der Versuch unternommen, Defekte in silicatischen Gläsern über die Abweichung von der mittleren Bindungslänge und vom mittleren Bindungswinkel zu definieren. Das Schema der Abb. 8 berücksichtigt nur die "statische" Erscheinungsform möglicher Defekte; ein weiterer Gesichtspunkt ergibt sich aus der Frage nach dem Wanderungsmechanismus derartiger Defekte. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, daß in Gläsern aufgrund des geringen Fernordnungsgrades per se die Festlegung einer "Soll-Lage" bzw. "Ideal-Lage" eines Teilchens weitgehend offengelassen werden muß, da alternativ nahezu gleichwertige Lagen metastabil eingenommen werden können. Für die Teilchenwanderung bzw. für die Defektwanderung entstehen damit Diffusionsmechanismen, die sich wesentlich von denjenigen in kristallinen Festkörpern unterscheiden. Die Abb. 9 soll das im einzelnen am Beispiel der "intrinsic" Defekte (vgl. Abb. 8) veranschaulichen. ¹⁾

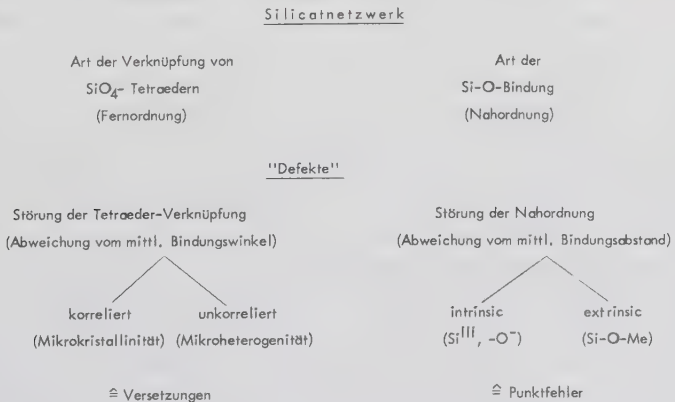


Abb. 8 Ansatz zur Einteilung und Charakterisierung von Defekten im Silicatnetzwerk (61)

¹⁾ Zu den "intrinsic" Defekten müssen auch lokale Abweichungen von der Stöchiometrie, insbesondere lokale chemische Reduktionen gerechnet werden. Diese Art von Defekten ist im OH-freien SiO_2 -Glas beobachtet worden (62) und ist hier mit dem Symbol Si^{III} gekennzeichnet, siehe Abb. 8.

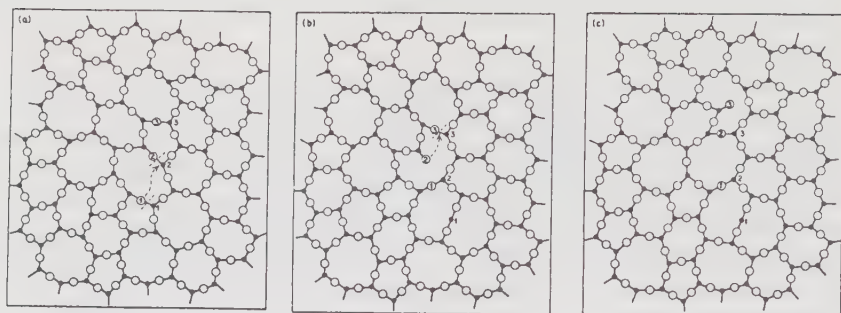


Abb. 9 Zweidimensionale schematische Darstellung des SiO_2 -Netzwerkes, sowie der Bildung (a,b) und Wanderung (b,c) von "intrinsic" Defekten.
 (• Siliciumatome, ○ Sauerstoffatome)
 Die Atomlagen am Rande der Abb. (a) bis (c) verändern sich nicht; die restlichen Atome sind so bewegt worden, daß die Bindungslängen und Bindungswinkel weitgehend konstant bleiben.

Es ist zu ersehen, daß der skizzierte Teilchentransport mit der Bildung einfach geladener Defekte nur bei Gläsern möglich ist, eben weil der "Zwang zur Fernordnung" nicht existiert. Ferner läßt sich aus Abb. 9 (a) bis (c) ablesen, daß die Teilchenbewegung kooperativ erfolgt, d.h. sowohl Anionen als auch Kationen lagern sich in der Umgebung des Defektes um. Kooperative Vorgänge können natürlich auch in kristallinen Festkörpern auftreten, allerdings ist ein wesentlicher Unterschied zu konstatieren: in kristallinen Festkörpern wird nach der Passage einer Fehlstelle die ursprüngliche Struktur exakt wieder hergestellt, in Gläsern erfolgt diese "Strukturrestauration" nicht, sondern es treten irreversible Verschiebungen auf, wobei jedoch kein Teilchen weiter als um einen interatomaren Abstand verrückt wird, siehe Abb. 9.

Die Beschreibung der "extrinsic" Defekte (vgl. Abb. 8) stellt sich insofern leichter dar, da formal zurückgegriffen werden kann auf die Nomenklatur von Fehlstellen in kristallinen Festkörpern (z.B. nach Kröger et al. (63)). Es können dabei im Falle von Verunreinigungs-
 zätzen oder mehrkomponentigen Gläsern zwei Typen von "extrinsic"

Defekten unterschieden werden: Teilchen, die substituierend Netzwerkbildner-Plätze einnehmen, z.B. Aluminium auf Silicium-Platz, Al'_{Si} , oder Fluor auf Sauerstoff-Platz, F'_O ; sowie Teilchen, die in das Netzwerk interstitiell (Netzwerkwandler) eingebaut werden, z.B. Natrium, Na_i . Ferner muß noch zwischen zwei Arten von Sauerstoffen unterschieden werden, dem "brückenbildenden" Sauerstoff O_0^x , der mit zwei Siliciumatomen Si_{Si}^x koordiniert ist und dem "Defekt-Sauerstoff" ("nicht-brückenbildender" Sauerstoff) O' , der nur an ein Silicium gebunden ist. Es müssen sodann einige Elektroneutralitätsbeziehungen erfüllt sein, z.B.

$$[Na_i] = [Al'_{Si}]; [Na_i] = [O']$$

oder auch $2 [Al'_{Si}] = [V_{O''}]$

Bei den "extrinsic" Defekten muß ebenfalls berücksichtigt werden, daß weitere gleichwertige Lagen existieren können (insbesondere bei den interstitiell eingebauten Teilchen) und daß ferner der Formalismus des Massenwirkungsgesetzes zur Berechnung von Defektkonzentrationen i. allg. nicht anwendbar ist, da es sich bei Gläsern um thermodynamisch nicht im Gleichgewicht befindliche Systeme handelt.

Am schwierigsten sind jene Defekte zu erfassen, die sich aus der Abweichung vom mittleren Bindungswinkel ergeben. Von Evans und Teter (64) sind für SiO_2 -Glas verschiedene Fälle durchgerechnet worden, bei denen der Si-O-Si-Bindungswinkel nahezu die einzige Variable darstellte, mit dem Ziel, Dichteänderungen zu erzeugen. Die für SiO_2 -Glas typische Dichte von 2.20 g/cm^3 ließ sich beispielsweise über eine breite Si-O-Si-Winkelverteilung (Maximum unter 155°) zusammen mit einer kleinen Anzahl von Winkeln 40° unterhalb des Maximums erreichen. Dieses Modell enthält eine große Zahl von Tetraedern mit sehr kleinen Verzerrungen. Eine Dichte geringfügig unter 2.20 g/cm^3 wurde erreicht, wenn die Winkelverteilung sehr schmal war (mit Maximum oberhalb 160°) und keinen Winkel unter 120° enthielt. Bei diesem Modell liegt eine kleine Zahl von stark verzerrten Tetraedern vor. Die Modellrechnungen lassen die Vielzahl möglicher Defektanordnungen offenkundig werden.

3.3. Aspekte der chemischen Bindung

Traditionell wird bei Silicatgläsern die Wechselwirkung zwischen den das System aufbauenden Teilchen als Ionenbindung veranschaulicht. Daraus resultiert das Modell des kleinen Si^{4+} -Ions ($r = 0.4 \text{ \AA}$) und des großen O^{2-} -Ions ($r = 1.4 \text{ \AA}$). An dieser Vorstellung wird weitgehend immer noch festgehalten, obgleich seit langem bekannt ist, daß erhebliche kovalente Bindungsanteile ($> 50\%$) in der Si-O-Bindung vorliegen. Ein wesentlicher Beitrag zur kovalenten Bindung stammt dabei von der Überlappung der 2p-Elektronen des Sauerstoffs mit den 3d-Orbitalen des Siliciums (65). Dieser gemischte Bindungszustand ist letztlich die Ursache für die Schwierigkeit, Bindungsenergien zu berechnen, da es sich als unmöglich herausgestellt hat, kovalente Bindungsbeiträge ab initio zu erfassen, wenn die Atome komplizierter als das Wasserstoffatom aufgebaut sind.

Es existieren dagegen eine Reihe empirischer Ansätze, die versuchen, signifikante Eigenschaften der Ionen oder Atome mit ihrem jeweiligen Einfluß auf die Glasstruktur zu korrelieren. Die Bedeutung der Coulombschen Wechselwirkung hat Dietzel (66) mit seinen "Feldstärke"-Werten, die proportional der Anziehungskraft zwischen dem jeweiligen Kation und dem Sauerstoffion sind, herausgestellt. Die Feldstärken-Vorstellung läßt eine Einteilung der Elemente nach Netzwerkbildnern und Netzwerkwandlern zu, und hat sich ferner im heuristischen Sinne bei der Voraussage von Phänomenen bei der Glasbildung und der Phasentrennung bewährt.

Ferner existieren Methoden, um den Anteil der ionogenen Bindung, z.B. bei der Si-O-Bindung, zu berechnen. Nach der Pauling-Skala (67) ergibt sich 40% Ionencharakter, während auf der Basis der Ionizitäts-Berechnungen von Phillips (68) sich beispielsweise für Quarz eine Ionizität von $f_i = 0.57$ errechnet (69). Von Noll (70) ist schließlich auf den Zusammenhang zwischen der Änderung des Si-O-Bindungsabstandes bei Gegenwart anderer Elemente und der daraus resultierenden Änderung des Bindungscharakters hingewiesen worden: z.B. ist der kovalente Bindungsanteil in einer nicht-brückenbildenden Konfiguration $\text{Si-O}(\rightarrow\text{X})$ höher als in einer brückenbildenden $\text{Si-O}(\rightarrow\text{Si})$, vorausgesetzt, daß die Elektronegativität des Elementes X kleiner als die des Siliciums ist.¹⁾

1) Eine kleinere Elektronegativität X des Elementes X gegenüber Silicium bedeutet ($\chi_X < \chi_{\text{Si}}$), daß das Element X stärkere Elektronendonatoreigenschaften als Silicium besitzt und somit die Kovalenz in der Si-O-Bindung erhöht.

Wird diese Vorstellung im Hinblick auf die Beweglichkeiten von Sauerstoff und Silicium weiterentwickelt, so läßt sich ein Zusammenhang zwischen Bindungscharakter und effektiver Größe und Ladung der Sauerstoff- und Siliciumteilchen erkennen (1).

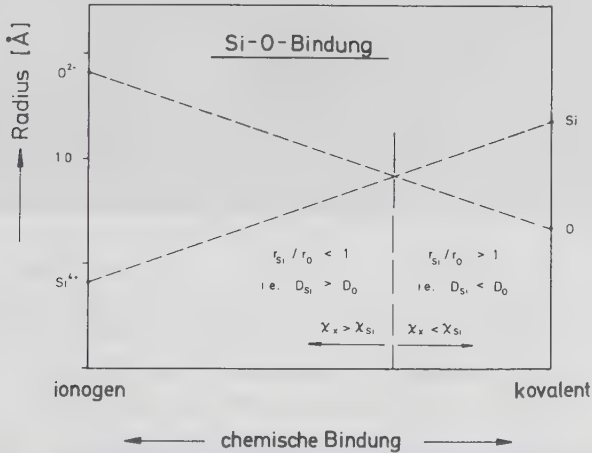


Abb. 10 Schematische Darstellung der Korrelation zwischen den Radien der Netzbildner (Sauerstoff und Silicium) und dem chemischen Bindungscharakter

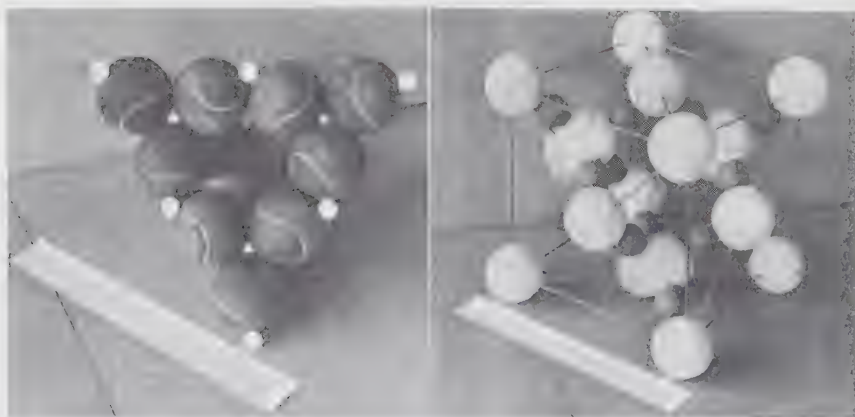
In Abb. 10 ist dieser Zusammenhang schematisch dargestellt. Ausgangspunkt der Überlegung ist das Radienverhältnis von Sauerstoff und Silicium, einmal bei hypothetisch angenommener reiner Ionenbindung und zum anderen bei reiner kovalenter Bindung. Es läßt sich ablesen, daß beim Übergang von der einen zur anderen Bindungsart ein Vorzeichenwechsel des Radienverhältnisses auftritt. Da es sich bei den realen silicatischen Systemen um Mischbindungen handelt, können die Fälle $r_{Si}/r_O < 1$ oder $r_{Si}/r_O > 1$ vorliegen, je nachdem, ob die Bindung stärker ionogen oder kovalent ausgerichtet ist. Der weitere Gedankengang beinhaltet die Verknüpfung des Radienverhältnisses mit dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von Silicium und Sauerstoff ($r_{Si}/r_O < 1 \wedge D_{Si} > D_O$; $r_{Si}/r_O > 1 \wedge D_{Si} < D_O$). Diese Korrelation wird umso eher zutreffen, desto ausgeprägter sterische Effekte für die Diffusion verantwortlich sind, also z.B. bei kooperativen Vorgängen.



a

b

Abb. 11 Modellmäßige Darstellung des SiO_4 -Tetraeders
(Sauerstoff = dunkel, Silicium = hell)
(a) ionogener Bindungsfall: $r(\text{O}^{2-})=1.4 \text{ \AA}$; $r(\text{Si}^{4+})=0.4 \text{ \AA}$
(b) kovalenter Bindungsfall: $r(\text{O})=0.66 \text{ \AA}$; $r(\text{Si})=1.17 \text{ \AA}$



a

b

Abb. 12 Modellmäßige Darstellung der Elementarzelle des Hoch-
temperatur-Cristobalits
(Sauerstoff = dunkel, Silicium = hell)
(a) ionogener Bindungsfall
(b) kovalenter Bindungsfall

In Abb. 11 (a) und (b) werden für die angenommenen Extremfälle der reinen ionogenen und kovalenten Bindung die jeweiligen Radienverhältnisse von Silicium und Sauerstoff bei der SiO_4 -Baueinheit veranschaulicht. Ferner ist aus den jeweiligen SiO_4 -Tetraedern stellvertretend für die SiO_2 -Glasstruktur die Elementarzelle des Hochtemperatur-Cristobalits für den ionogenen (vgl. Abb. 12a) und für den kovalenten (vgl. Abb. 12b) Bindungsfall modellmäßig aufgebaut worden. ¹⁾

Als nächstes stellt sich die Frage, ob anhand der chemischen Zusammensetzung des Glassystems Voraussagen bezüglich der Einordnung in das Schema der Abb. 10 getroffen werden können. Als Ansatz für die Beantwortung dieser Frage wird die Größe der Elektronegativität des Netzwerkwandlerteilchens im Vergleich zu der des Siliciums angesehen. Die Schlußfolgerungen bezüglich des Beweglichkeitsverhältnisses von Sauerstoff und Silicium als Funktion der chemischen Zusammensetzung der Gläser wird in Kap. 4.2. erörtert.

Das hier vorgestellte Konzept wird einmal von Untersuchungen der Elektronendichte in verschiedenen silicatischen Verbindungen gestützt, die ergaben, daß die Metallatome wesentlich größer und die Nichtmetallatome wesentlich kleiner ausfallen als die üblichen "Ionenradien". Zum anderen haben Annihilationsexperimente (73, 74) aufgezeigt, daß mit Zunahme der Kovalenz in der Si-O-Bindung die effektive Ladung abnimmt, somit also eine weitere Konsequenz der oben aufgeführten Darlegungen bestätigen. In Tabelle 4 sind die effektiven Ladungen des Sauerstoffs in verschiedenen silicatischen Strukturen aufgeführt. Der Wert beträgt -1e bei Quarz und nimmt bei Zugabe von Netzwerkwandlern bis auf -0.46e ab, d.h. der kovalente Bindungscharakter wächst an.

Bezüglich der effektiven Ladung von Silicium ist bereits von Brill et al. (75) anhand von Röntgenbeugungsuntersuchungen am Quarz

¹⁾ Strukturuntersuchungen des SiO_2 -Glasses haben Hinweise geliefert, daß SiO_2 -Glas Ähnlichkeit besitzt mit einer verzerrten Gitteranordnung des Hochtemperatur-Cristobalits (71, 72). Einen weiteren Hinweis für die Strukturähnlichkeit stellen die nahezu identischen Molvolumina dar, $V_{\text{SiO}_2\text{-Glas}} = 27.2 \text{ cm}^3$; $V_{\text{Hoch-Crist.}} = 27.3 \text{ cm}^3$ (72).

Tabelle 4 Effektive Sauerstoffladung in SiO_2 und Silicatgläsern (71,72)

Zusammensetzung	gemittelte effektive Sauerstoffladung (e^-)
Quarz, Einkristall	1.02
Quarz, Einkristall, nach Bestrahlung mit 2.2×10^{20} Neutronen/cm ²	0.71
SiO_2 -Glas, geschmolzen im elektrischen Ofen	0.65
SiO_2 -Glas, hergestellt aus SiCl_4	0.56
78 SiO_2 , 14 Na_2O , 8 TiO_2 (Mol%)	0.98
78 SiO_2 , 17 Na_2O , 5 Sb_2O_3 (Mol%)	0.80
78 SiO_2 , 17 Na_2O , 5 SnO_2 (Mol%)	0.70
78 SiO_2 , 22 Na_2O (Mol%)	0.40

ein Wert $< +2e$ festgestellt worden. Aus der chemischen Verschiebung der Si K_β -Strahlung sind von Urusov (76) für Silicate effektive Ladungen für das Siliciumatom zwischen $+1.3e$ und $+1.4e$ ermittelt worden.

In jüngster Zeit sind Wiech et al. (77) ebenfalls aufgrund röntgenspektroskopischer Untersuchungen zu ähnlichen Ergebnissen gelangt. Mit zunehmendem Aufbrechen des Silicatnetzwerkes (z.B. durch die Bildung von (Si-O-Na) - oder (Si-OH) -Konfigurationen) steigt die Elektronendichte beim Silicium an, d.h. die effektive positive Ladung des Siliciums nimmt ab. Der Zusammenhang zwischen Kovalenz und effektiver Ladung läßt erwarten, daß bei Änderung des Bindungscharakters ladungsabhängige Eigenschaften, wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit beeinflußt werden, siehe Kap. 4.2.2.1.

4. DIFFUSIONS DATEN VON SAUERSTOFF UND SILICIUM IN AUSGEWÄHLTEN GLÄSERN, SOWIE EIN VERSUCH ZUR DEUTUNG DES DIFFUSIONSMECHANISMUS

Aus der Tabelle 3 in Kap. 2. ist zu ersehen, daß gerade in den letzten Jahren Sauerstoff-Diffusionsdaten für eine Reihe silica-tischer Gläser neu hinzugekommen sind. Dagegen mangelt es nach wie vor an Silicium-Diffusionsdaten.

Im folgenden sollen Glassysteme vorgestellt werden, die unter dem Gesichtspunkt ausgewählt wurden, daß möglichst viele Komponenten mit ihren Diffusionskoeffizienten bekannt sind. Dieses Kriterium ist im Hinblick auf die Ermittlung der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte bei Transportprozessen generell von Wichtigkeit. Im einzelnen soll eingegangen werden auf SiO_2 -Glas, auf ein alkalifreies Glas, auf alkalihaltige und auf bleioxidhaltige Silicatgläser.

4.1. SiO_2 -Glas

4.1.1. Sauerstoff-Selbstdiffusion

Zu den bisher aus der Literatur bekannten Sauerstoff-Diffusionsmessungen, die sich durch erhebliche Unterschiede der Aktivierungsenergien auszeichnen (vgl. Abb. 13) sind kürzlich nach einem von Muehlenbachs und Schaeffer (8) abgewandelten Gas-Festkörper-Isotopenaustausch-Verfahren (siehe Kap. 2.1.2.) neue Werte hinzugekommen. Dabei sind diese neu ermittelten Diffusionsdaten vergleichbar mit den Daten von Williams (51), auch bezüglich der Aktivierungsenergie, vgl. Abb. 13.

Die Diskrepanz der Sauerstoff-Diffusionswerte im SiO_2 -Glas war und ist immer noch Gegenstand intensiver Erörterungen. Zusammenfassend sollen hier die wesentlichen Einflußgrößen aufgezählt werden, die möglicherweise für die große Streuung der Diffusionswerte verantwortlich sind; dazu gehören die Phasengrenzreaktionen, Verunreinigungen im SiO_2 -Glas, Zusammensetzung der Gasatmosphäre, Entglasungser-scheinungen, sowie die thermische Vorgeschichte des SiO_2 -Glases.

Haul et al. (5) haben angegeben, wie die Ergebnisse eines Gas-Festkörper-Isotopenaustausch-Experimentes auszuwerten sind, wenn Volumen-

diffusion und Phasengrenzreaktion gleichzeitig vorliegen. Die Messungen von Haul und Dümbgen (48) sind unter diesem Gesichtspunkt ausgewertet worden, so daß keine Verfälschungen der Volumendiffusionsdaten vorliegen werden.

Anders verhält es sich mit den Diffusionsmessungen von Sucov (50), die im Temperaturbereich zwischen 900 und 1150°C durch Reaktionen an der Phasengrenze beeinflusst sein können, da die Austauschzeiten für diese niedrigeren Temperaturen zu kurz waren (200 min), um mit Sicherheit Phasengrenzreaktionen gegenüber den Volumendiffusions-effekten zu vernachlässigen. Das Zeitintervall ist zu klein gewählt, um dem Hinweis von Sucov (50) Bedeutung beizumessen, daß der zwischen $(D \cdot t)$ und t beobachtete lineare Zusammenhang eine Phasengrenzreaktion ausschliesse. Die große, von Sucov bestimmte Aktivierungsenergie (siehe Tabelle 3) resultiert sehr wahrscheinlich aus dem nicht zu vernachlässigbaren Phasengrenzanteil.

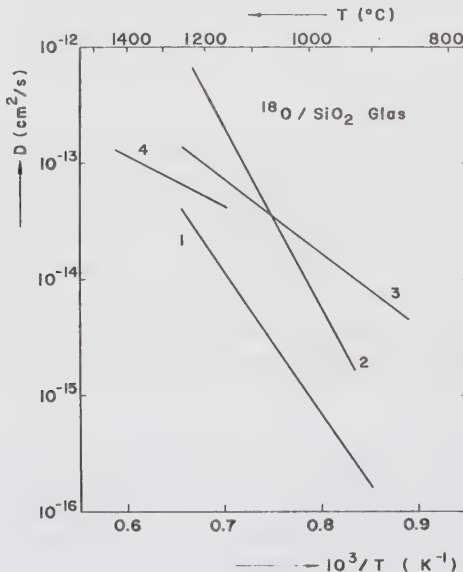


Abb. 13 Vergleich der Sauerstoff-Tracer-Diffusionskoeffizienten im SiO_2 -Glas in Abhängigkeit von der Temperatur

- (1) Haul und Dümbgen (1962)
- (2) Sucov (1963)
- (3) Williams (1965)
- (4) Muehlenbachs und Schaeffer (1977)

Die Daten von Williams (51) resultieren aus Austauschzeiten, die hinreichend groß waren (bis zu 150 h bei 950°C), um den Einfluß der Phasengrenzreaktion zu eliminieren.

Bei den Messungen des abgewandelten Isotopenaustausch-Verfahrens (8) sind Phasengrenzreaktionen ebenfalls vernachlässigbar wegen der hohen Austauschtemperaturen und -zeiten. Darüberhinaus liefert die Isotopenanalyse des ausgetauschten Materials (wesentlicher Unterschied gegenüber den bisherigen Verfahren!) einen direkten Hinweis auf das Ausmaß der Volumendiffusion. Bei den Messungen werden Austauschgrade zwischen 25 und 55% erzielt (vgl. Tabelle 2 in Kap.2.1.2.), die eine Verfälschung der Diffusionskoeffizienten durch Phasengrenzreaktionen ausschließen.

Im Zusammenhang mit der Phasengrenze ergibt sich bei den bisherigen Austauschverfahren eine weitere Fehlermöglichkeit, die in der Ermittlung der austauschfähigen Oberfläche liegt. Haul und Dümbgen (48) gehen von der durch Gasadsorption bestimmten Oberfläche aus, während Sucov (50) und auch Williams (51) die geometrische Oberfläche zugrundelegen. Williams argumentiert, daß nur zu Beginn des Austauschs die Rauigkeit der Oberfläche von Interesse ist, aber nicht beim weiteren Diffusionsverlauf, für den die geometrische Oberfläche die sich bewegende Diffusionsfront besser darstellen wird. Die Diffusionskoeffizienten von Haul und Dümbgen erhöhen sich um den Faktor 6,8, wenn die Austauschwerte auf die geometrische Oberfläche - wie bei den Messungen von Sucov und von Williams - bezogen werden. Die absoluten Werte der Diffusionskoeffizienten rücken dadurch näher zusammen, vgl. Abb. 13.

Welchen Einfluß im SiO_2 -Glas enthaltene Verunreinigungen auf die Sauerstoffdiffusion ausüben, ist aus den bisherigen Messungen nicht ablesbar, insbesondere wegen der ungenügenden Charakterisierung der Versuchsgläser, an denen die Sauerstoff-Diffusionsmessungen durchgeführt wurden. Von den Verunreinigungen in kommerziellen SiO_2 -Gläsern läßt der OH-Anteil den größten Einfluß auf die Diffusion des Sauerstoffs erwarten. Aus den unvollständigen Angaben über die verwendeten SiO_2 -Gläser kann lediglich vermutet werden, daß es sich in den

meisten Fällen (48, 50, 51) um ein SiO_2 -Glas vom Typ I ¹⁾ handelte. Das nach dem neuen Austauschverfahren untersuchte SiO_2 -Glas ist dagegen vom Typ II ¹⁾ (8).

Der Einfluß der Gasatmosphäre auf den Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten ist lediglich für die Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit von Haul und Dümbgen (48), sowie von Williams (51) untersucht worden. In beiden Arbeiten wird ein Sauerstoff-Diffusionskoeffizient gefunden, der direkt proportional zu p_{O_2} ist. Der Einfluß des Wasserdampfes auf die Sauerstoffdiffusion wird gesondert behandelt werden (siehe Kap. 4.1.1.2.).

Die bisherigen Untersuchungen zur Sauerstoffdiffusion beschränken sich auf Temperaturbereiche, bei denen keine merkliche Auskristallisation stattfindet. Dabei hängt die Kristallisation selbst von zahlreichen Faktoren (Verunreinigungen, Stöchiometrie, Gasatmosphäre) ab, so daß sich keine Temperatur angeben läßt, bis zu der Entglasungen vermieden werden können. In der Arbeit von Muehlenbachs und Schaeffer (8) wurden bis 1400°C (2 h) mikroskopisch keine Entglasungen festgestellt; dennoch ist mit Auskristallisationen in der Größenordnung von $0.5 \mu\text{m}$ zu rechnen, wenn von der durch homogene Keimbildung hervorgerufenen Kristallisationsgeschwindigkeit von Hochtemperatur-Cristobalit ausgegangen wird (78). Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zwischen SiO_2 -Glas und Hochtemperatur-Cristobalit (vgl. Kap. 3.3.) kann jedoch angenommen werden, daß die Sauerstoffdiffusion in einem teilweise auskristallisierten SiO_2 -Glas nur wenig verändert wird. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist für die oberhalb von 1300°C ausgetauschten Proben - die sicherlich Cristobalitanteile enthalten - keine Änderung der Aktivierungsenergie der Sauerstoffdiffusion zu erkennen, vgl. Abb. 3. Kristallines SiO_2 ist also in der Modifikation des Hochtemperatur-Cristobalit bezüglich der Sauer-

¹⁾ SiO_2 -Gläser vom Typ I sind durch elektrisches Schmelzen natürlicher Quarze unter Vakuum oder Inertgasatmosphäre hergestellt. Sie zeichnen sich durch einen geringen OH-Gehalt ($\leq 5 \text{ ppm}$) aus. SiO_2 -Glas vom Typ II ist in der H_2/O_2 -Flamme aus natürlichen Quarzen erschmolzen. Der OH-Anteil liegt hier höher (100-400 ppm). Als Glasproben lagen Fäden vor ($6 \mu\text{m} \varnothing$) mit einem OH-Gehalt von 130 ppm (Fa. Amersil Inc.) (8).

stoffdiffusion nicht mit Hochtemperatur-Quarz oder Hochtemperatur-Tridymit zu vergleichen, für die die Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten um 3 - 4 Größenordnungen kleiner sind, vgl. Tabelle 3.

Eine weitere bisher wenig untersuchte Einflußgröße auf die Diffusion des Sauerstoffs stellt die thermische Vorgeschichte der jeweiligen untersuchten Proben dar. Da bei fast allen Sauerstoff-Diffusionsmessungen SiO_2 -Glasfäden als Versuchsmaterial vorlagen, stellt sich die Frage nach der durch den Herstellungsvorgang eingefrorenen Gleichgewichtsstruktur und der dazugehörigen Einfrier-temperatur. Es kann davon ausgegangen werden, daß bei der Faserherstellung Einfriertemperaturen vorliegen ($> 1400^\circ\text{C}$), die größer als die Meßtemperaturen des späteren Isotopenaustauschs sind. Bekanntlich kann durch eine Temperaturbehandlung unterhalb der Einfrier-temperatur bei hinreichend großen Haltezeiten eine Volumenabnahme bewirkt werden, da sich das System auf den metastabilen Gleichgewichtszustand der unterkühlten Schmelze hinbewegt. Diese nachträgliche "Stabilisierung" bei tiefen Temperaturen an Gläsern, deren Struktur einer höheren "Stabilisierungstemperatur" entspricht, ist von Hetherington et al. (79) am Beispiel des Viskositätsverhaltens von SiO_2 -Glas aufgezeigt worden. An Gläsern, die nach einer Stabilisierung bei 1400°C eingefroren wurden, lassen sich bei 1000°C Viskositäten messen, die um 3 Größenordnungen niedriger liegen als die Viskositäten bei einer Stabilisierung von 1000°C . In Abb. 14 (siehe auch Tabelle 5) stellen die Geraden 7 und 8 die Viskositäts-gleichgewichtskurven für 3 ppm OH-haltiges und 400 ppm OH-haltiges SiO_2 -Glas dar und die Kurven 7' und 8' den Viskositätsverlauf für eine vorangegangene Stabilisierung bei 1400°C . Für das 3 ppm OH-haltige SiO_2 -Glas werden auch die Zeiten aufgeführt (79), die erforderlich sind, um bei einer bestimmten Temperatur den Gleichgewichtszustand zu erzielen: 1000 h bei 1000°C , 170 h bei 1100°C , 24 h bei 1200°C , 6 h bei 1300°C und 2 h bei 1400°C . Die Austauschzeiten bei der Sauerstoffdiffusion im Temperaturbereich 1200 - 1400°C (8) sind von der angegebenen Größe der Stabilisierungszeiten, so daß die Diffusionsdaten sich auf ein Glas im Gleichgewichtszustand beziehen. Auffallend ist der Sauerstoff-Diffusionskoeffizient bei 1012°C , der mit $2.3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ um 3 Zehnerpotenzen unter dem aus den Hochtemperaturdaten (1400 - 1150°C) linear extrapolierten Diffusionskoeffizienten liegt (siehe Meßpunkt (4') in Abb. 14). Die Aus-

Tabelle 5 Sauerstoff- und Silicium-Selbstdiffusionskoeffizienten, sowie Viskositätsdaten für SiO_2 -Gläser

Nr. in Abb. 14	SiO_2 -Glastyp OH-Gehalt [ppm]	D_0 [cm^2/s]	Q [kJ/mol]	T [$^\circ\text{C}$]	Literatur
<u>Sauerstoff-18</u>					
1	Typ I, (?)	4.3×10^{-6}	234	900-1250	(48)
2	Typ I, (?)	1.5×10^{-2}	297	925-1225	(50)
3	Typ I, (?)	2.0×10^{-9}	121	850-1250	(51)
4	Typ II, 130	4.4×10^{-11}	82	1150-1430	(8)
4'	Typ II, 130	2.3×10^{-17}		1012	(8)
<u>Silicium-30</u>					
5	Typ I, 80	286	577	1100-1400	(31)
η_0 [Pa·s]					
<u>Viskosität</u>					
6	-	2.5×10^{-12}	679	1100-1400	(80)
7	Typ I, 3	3.1×10^{-14}	711	1000-1400	(79)
8	Typ II, 400	1.9×10^{-9}	548	1000-1400	(79)
9	Typ III, 1200	1.9×10^{-8}	510	1000-1400	(79)

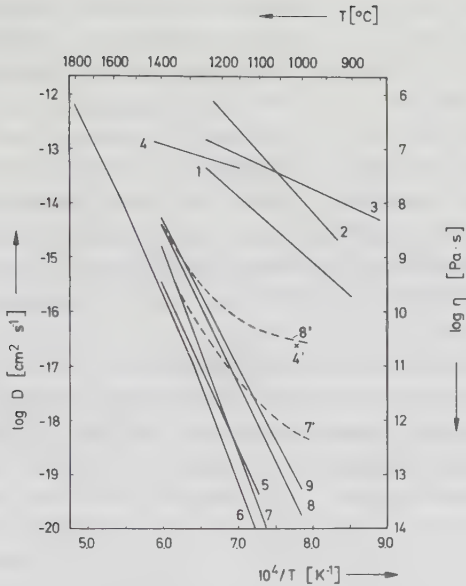


Abb. 14 Sauerstoff- und Silicium-Selbstdiffusionskoeffizienten, sowie Viskositätsdaten für SiO_2 -Gläser
 (1) - (4), (4') Sauerstoffdiffusion; (5) Siliciumdiffusion;
 (6) - (9) Viskositäten; (7'), (8') Proben wurden vor
 der η -Messung bei 1400°C stabilisiert;
 vgl. auch Tabelle 5

tauschzeit von 168 h bei 1012°C ist zwar wesentlich kleiner als die von Hetherington et al. (79) angegebene Stabilisierungszeit für 3 ppm OH-haltiges SiO_2 -Glas; die Stabilisierung kann dennoch erfolgt sein, da es sich um ein SiO_2 -Glas vom Typ II (130 ppm OH) handelt, dessen Viskosität gegenüber dem "wasserfreien" SiO_2 -Glas niedriger ist und das somit auch geringere Stabilisierungszeiten benötigt. Der starke Abfall des Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten zwischen 1150°C und 1000°C muß dadurch hervorgerufen worden sein, daß bei stetiger Kontraktion einer für den Diffusionsvorgang relevanten Strukturanordnung ein kritischer Wert unterschritten wird, der eine drastische Reduzierung der Sauerstoffdiffusion nachsichzieht, vgl. auch Kap. 4.1.1.1.

Da die früheren Sauerstoff-Diffusionsmessungen sehr wahrscheinlich am SiO_2 -Glas vom Typ I (weitgehend wasserfrei) durchgeführt wurden, wird verständlich, daß der starke Abfall der Sauerstoffdiffusion ausblieb, da unterhalb von 1200°C in keinem Fall die erforderlichen Zeiten für eine Stabilisierung erreicht wurden, d.h. die bei höheren Temperaturen ermittelten Diffusionsdaten extrapolieren sich linear zu tieferen (vgl. Gerade 3 in Abb. 14). Die Messungen von Haul und Dümbgen (48) nehmen möglicherweise eine Mittelstellung ein, d.h. die Diffusionsdaten beziehen sich auf Gläser, die strukturell näher am Gleichgewichtszustand liegen.

4.1.1.1. Mechanismus der Sauerstoffdiffusion

Der entscheidende Ansatzpunkt zur Aufklärung des Diffusionsmechanismus bei der Sauerstoffdiffusion im SiO_2 -Glas ist die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Sauerstoff-Partialdruck. Experimentell wurde ermittelt, daß

$$D_0 \propto p_{\text{O}_2} \quad (4.1)$$

wobei D_0 der Diffusionskoeffizient des Netzwerk-Sauerstoffs ist (d.h. der gemessene Tracer-Diffusionskoeffizient).

Dieser Zusammenhang deutet die Mitwirkung von molekular im SiO_2 -Glas gelösten Sauerstoff beim Diffusionsvorgang des Netzwerk-Sauerstoffs an.

Ein weiterer, für die Deutung des Diffusionsmechanismus aufschlußreicher Befund ist die Größe der Aktivierungsenergie des Diffusionsvorganges, die ca. 100 kJ/mol ($\approx 1 \text{ eV}$) beträgt (8, 51), und somit wesentlich kleiner ist als die Bindefestigkeit der Si-O-Einzelbindung mit 465 kJ/mol .¹⁾ Daraus ist ersichtlich, daß ein eigentliches Auf-

¹⁾ Die Bindefestigkeit der Einzelbindung ("single bond strength") ist von Sun (81) eingeführt worden und ist definiert als die Atomisierungsenergie E_a dividiert durch die Koordinationszahl KZ, z.B. für SiO_2 : $E_a / \text{KZ} = 1860 / 4 = 465 \text{ kJ/mol}$. Die Atomisierungsenergie ist dabei die Energie, die zur Dissoziation der festen Verbindung in atomare, gasförmige Bestandteile benötigt wird. Gerade bei Verbindungen mit hohen kovalenten Bindungsanteilen ist die Atomisierungsenergie ein realistischeres Maß für die Festigkeit der Si-O-Bindung als die Gitterenergie, die die Dissoziation in die ionogenen, gasförmigen Bestandteile beinhaltet.

brechen der Si-O-Bindung bei der Sauerstoffdiffusion offensichtlich nicht stattfindet. Die bereits geäußerte Vermutung der Mitwirkung von molekularem Sauerstoff am Diffusionsprozeß des Netzwerk-Sauerstoffs kann auch herangezogen werden, um die im Vergleich zur Bindefestigkeit geringe Aktivierungsenergie zu deuten. Es bietet sich die Vorstellung an, das O_2 -Molekül als Vehikel für den Transport des Netzwerk-Sauerstoffs anzusehen, d.h. der z.B. isotopisch markierte Netzwerk-Sauerstoff kann nur über einen Austausch mit einem in seiner Nähe befindlichen Sauerstoffatom eines O_2 -Moleküls seinen "Brückensauerstoff-Platz" verlassen. Der sodann im O_2 -Molekül eingebaute isotopisch markierte Sauerstoff kann dann an anderer Stelle nach demselben Austauschmechanismus als Netzwerk-Sauerstoff wieder eingebaut werden. Bei dem hier geschilderten Mechanismus wirkt somit der molekular gelöste Sauerstoff wie ein "interstitieller Defekt".

Da der Diffusionskoeffizient proportional zur Defektkonzentration ist, führt das hier entwickelte Diffusionsmodell unmittelbar zur Aussage, daß die Sauerstoffdiffusion - bei Gültigkeit des Henryschen Gesetzes - linear vom Sauerstoffpartialdruck abhängt, d.h.

$$D_0 \propto c_{O_2} \propto p_{O_2} \quad (4.2)$$

wobei c_{O_2} die Konzentration des gelösten molekularen Sauerstoffs ist. Das bedeutet ferner (analog wie bei einer Fehlstellendiffusion in Kristallen), daß die Konzentrationen und Diffusionskoeffizienten von Netzwerk-Sauerstoff und molekularem Sauerstoff wie folgt verknüpft sind (48, 82)

$$D_0 \cdot c_0 = D_{O_2} \cdot c_{O_2} \quad (4.3)$$

wobei D_0 den Diffusionskoeffizienten des molekularen Sauerstoffs und c_0 die Konzentration des Netzwerk-Sauerstoffs (d.h. beim SiO_2 der gesamte in Form der Brückenbindung vorliegende Sauerstoff) bedeuten.

Die Beziehung (4.3) soll im folgenden anhand der experimentellen Daten geprüft werden. Aus der Literatur sind aufgrund von Sauerstoff-Permeationsmessungen am SiO_2 -Glas der Diffusionskoeffizient des molekularen Sauerstoffs (Fall der nicht-stationären Permeation)

und die O_2 -Löslichkeit (Fall der stationären Permeation) bekannt.¹⁾ Festzuhalten ist, daß die Löslichkeit von O_2 nur sehr schwach von der Temperatur abhängt (Lösungswärme ist sehr gering) und daß die Aktivierungsenergie der O_2 -Diffusion vergleichbar mit der der Netzwerk-Sauerstoffdiffusion ist. Somit wird bereits Gleichung (4.3) hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit bestätigt.

Als nächstes stellt sich die Frage nach der Sauerstoff-Druckabhängigkeit von D_{O_2} . Von Norton (83) wurde beobachtet, daß der Permeationskoeffizient P'_{O_2} direkt proportional zum Sauerstoffpartialdruck ist; da $P'_{O_2} \propto D_{O_2} \cdot c_{O_2}$ und $c_{O_2} \propto p_{O_2}$ folgt daraus, daß D_{O_2} nicht von p_{O_2} abhängt.²⁾ Somit folgt weiter, daß Gleichung (4.3) auch die Druckabhängigkeit $D_{O_2} \propto p_{O_2}$ richtig wiedergibt.

¹⁾ Der Permeationskoeffizient P' eines Gases ($j = -P' dp/dx$) ist nach Definition mit dem Diffusionskoeffizienten ($j = -D dc/dx$) und der Löslichkeit verknüpft:

$$P'_{O_2} = D_{O_2} \cdot c_{O_2} / 7.6 \quad (4.4)$$

P'_{O_2} wird dabei gemessen in $\text{cm}^3 \text{ Gas (STP)} \cdot \text{s}^{-1}$ für eine Wand (Dicke 0.1 cm, Fläche 1 cm^2) bei einer Druckdifferenz von 10 Torr, wenn D_{O_2} in cm^2/s und c_{O_2} in $\text{cm}^3 \text{ Gas (STP)}/\text{cm}^3 \text{ Glas}$ angegeben werden.

Nach Norton (83,84) ist $D_{O_2} = 2.8 \times 10^{-4} \exp(-113 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) [\text{cm}^2/\text{s}]$ bei (900-1100°) und 760 Torr

$$\begin{aligned} \text{und} \quad c_{O_2} &= (1.7-2.0) \times 10^{-3} \frac{\text{cm}^3 \text{ } O_2\text{-Gas (STP)}}{\text{cm}^3 \text{ SiO}_2\text{-Glas}} \\ &\approx (4.6-5.4) \times 10^{16} \frac{\text{O}_2\text{-Moleküle}}{\text{cm}^3 \text{ SiO}_2\text{-Glas}} \\ &\text{bei (900-1100}^\circ) \end{aligned}$$

Die Konzentration des Netzwerk-Sauerstoffs im SiO_2 -Glas beträgt zum Vergleich (berechnet aus Molgewicht und Dichte)

$$\begin{aligned} c_O &= 820.6 \frac{\text{cm}^3 \text{ } O_2\text{-Gas (STP)}}{\text{cm}^3 \text{ SiO}_2\text{-Glas}} \\ &\approx 2.2 \times 10^{22} \text{ O}_2\text{-Moleküle}/\text{cm}^3 \text{ SiO}_2\text{-Glas} \end{aligned}$$

Schließlich soll die quantitative Richtigkeit der Beziehung (4.3) geprüft werden; d.h. das Verhältnis von D_0/D_{O_2} sollte identisch mit c_{O_2}/c_0 sein. Dieser Zusammenhang wird ausgezeichnet bestätigt, z.B. gilt bei 1100°C

$$D_0/D_{O_2} = \frac{3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}}{1.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}} = 2.0 \times 10^{-6}$$

$$c_{O_2}/c_0 = \frac{5.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}}{2.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}} = 2.4 \times 10^{-6}$$

Damit ist die Beziehung (4.3) in allen ihren Abhängigkeiten experimentell bestätigt, so daß dem vorgeschlagenen Diffusionsmechanismus eine große Wahrscheinlichkeit zukommt.

Eine weitere bisher noch nicht erwähnte Konsequenz der Gleichung (4.3) bezieht sich auf den Diffusionsmechanismus des O_2 -Moleküls. Danach besteht jeder Diffusionsschritt aus einer Wechselwirkung (Austausch) mit Netzwerk-Sauerstoffen, d.h. eine Permeation des O_2 -Moleküls ohne Wechselwirkung mit dem Netzwerk kann nicht stattfinden. Den Transport des O_2 -Moleküls kann man sich als ein "Hangeln" entlang der ($\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$)-Verzweigungen unter ständigem Austausch von Sauerstoffatomen zwischen Molekül und Netzwerk vorstellen, ähnlich einem indirekten Zwischengittermechanismus bei Festkörpern. Dieser "Permeationsmechanismus" drückt sich auch in der Kombination der Beziehungen (4.3) und (4.4) aus

$$P'_{O_2} = D_{O_2} \cdot c_{O_2} / 7.6 = D_0 \cdot c_0 / 7.6 \quad (4.5)$$

d.h. der Permeationskoeffizient ist direkt proportional zum Sauerstoff-Tracer-Diffusionskoeffizienten (Netzwerk-Sauerstoff). ¹⁾

¹⁾ Der hier vorgestellte Mechanismus der O_2 -Diffusion kann nicht mit einer Knudsen-Gaströmung identifiziert werden, die auftreten kann, wenn die Gefäßdimensionen klein gegen die mittlere freie Weglänge werden. Obgleich formal diese Voraussetzung erfüllt wäre, wenn als Gefäßdimension der Maschendurchmesser des SiO_2 -Netzwerkes zugrundegelegt wird ($2r \approx 2.5 \text{ \AA}$), zeigt sich, daß die experimentell festgestellte exponentielle Temperaturabhängigkeit der O_2 -Diffusion nicht mit der Knudsen-Diffusion zu vereinbaren ist, die eine $\sqrt{T}$ -Abhängigkeit erwarten läßt; $D_{\text{Knudsen}} \propto (RT/M)^{1/2} \cdot r^3 \cdot n^{2/3}$; n = Zahl der Gasströmungskanäle pro cm^3 .

Die Verknüpfung von molekularem Sauerstoff und Netzwerk-Sauerstoff scheint sich auch in den Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten von kristallinem SiO_2 (Quarz, Tridymit, siehe Tabelle 3) widerzuspiegeln. Aufgrund der kleineren Molvolumina dieser kristallinen Modifikationen des SiO_2 (d.h. kleinere Maschenöffnungen des SiO_2 -Netzwerkes) wird im wesentlichen die herabgesetzte O_2 -Permeation die geringen Tracer-Diffusionskoeffizienten verursachen. Lediglich Hochtemperatur-Cristobalit bildet mit seinem zum SiO_2 nahezu gleichen Molvolumen eine Ausnahme (z.B. besteht kein Unterschied für die Helium-Permeation durch SiO_2 -Glas und Hochtemperatur-Cristobalit (85)).

Der starke Abfall der Netzwerk-Sauerstoffdiffusion, der in einem Langzeitversuch bei 1012°C (vgl. Kap. 4.1.1. und Abb. 14) beobachtet wurde, hängt sehr wahrscheinlich mit einer geringen Dichtezunahme durch einen Stabilisierungsvorgang zusammen. Daß geringe Dichteänderungen um Größenordnungen kleinere Diffusionskoeffizienten bewirken, ist nur verständlich, wenn man bedenkt, daß der Moleküldurchmesser des Sauerstoffs mit $3 \text{ \AA}$ am äußersten Rand der Maschenöffnungsverteilung liegt. Eine kleine Verschiebung der Verteilung zu kleineren Maschenöffnungen kann dann eine weitgehende Blockierung für die O_2 -Permeation hervorrufen.

Abschließend soll noch eine Plausibilitätsüberlegung zur Erklärung der relativ geringen Diffusionsaktivierungsenergien im Vergleich zur Si-O-Bindefestigkeit angestellt werden. Zu diesem Zweck wird auf die in Kap. 3.3. vorgestellten Modelle der SiO_2 -Struktur zurückgegriffen, wobei jetzt das Sauerstoffmolekül miteinbezogen ist, vgl. Abb. 15. Das kovalente Bindungsmodell läßt erkennen, daß das O_2 -Molekül sich mit seinen beiden Sauerstoffatomen an die Wirkungssphäre eines Siliciumatoms "anlagern" kann.

Der postulierte Sauerstoffaustausch zwischen Molekül und Netzwerk erfolgt dann äquidistant zum Silicium, wobei ein eigentliches "Aufbrechen" der Si-O-Si-Bindung unterbleibt. Für das "Hineinrotieren" eines Molekülsauerstoffs in die Brückensauerstoff-Position wird daher eine Energie erforderlich sein, die wesentlich geringer als die Bindefestigkeit der Si-O-Einzelbindung sein wird. Es ist ersichtlich,

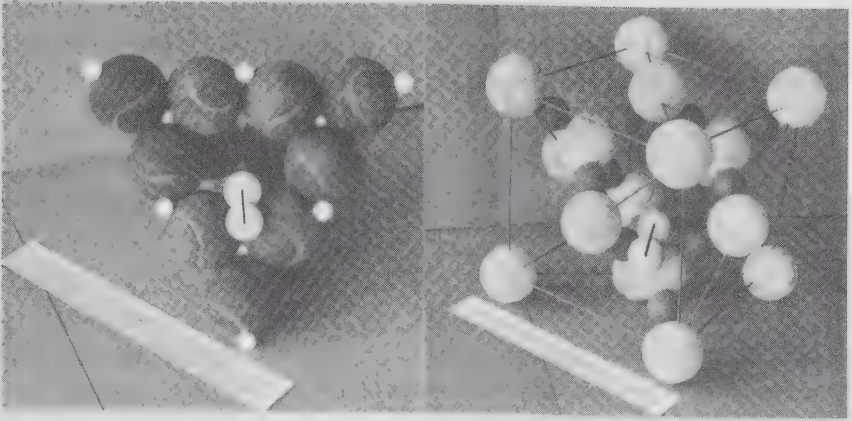
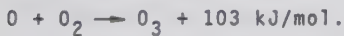


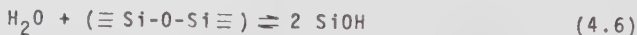
Abb. 15 Modellmäßige Darstellung der Elementarzelle des Hochtemperatur-Cristobalits mit "gelöstem" Sauerstoffmolekül (O_2 -Molekül = 8)
(a) ionogener Bindungsfall
(b) kovalenter Bindungsfall

daß der hier beschriebene Austauschprozeß im "favorisierteren" kovalenten Modell aufgrund der Gleichwertigkeit der Sauerstoffe (atomar vorliegend im Molekül und im Netzwerk) leichter stattfinden kann als im ionogenen Modell. In diesem Zusammenhang muß noch auf die Möglichkeit einer Bildung von Ozon in einem aktivierten Übergangszustand hingewiesen werden. Die Ozonbildung könnte als Vorstufe des Sauerstoffaustausches aufgefaßt werden (Austauschvermittlung mittels Rotation des Ozonmoleküls). Wegen der exothermen Wärmetönung der Ozonbildungsreaktion erscheint ein derartiger Austauschmechanismus wahrscheinlich:



4.1.1.2. Einfluß des Wasserdampfs auf die Sauerstoffdiffusion

Die Diffusion und der Einbau von Wasser im SiO_2 -Glas stellt letztlich auch einen Sauerstoff-Transport dar, der aber dadurch kompliziert wird, daß durch die Gegenwart von Wasserdampf chemische Reaktionen mit dem Netzwerk ablaufen. Dabei wird nach



das Netzwerk aufgebrochen. Aus der Gleichung (4.6) folgt unmittelbar der Zusammenhang, daß

$$c_{\text{SiOH}} = k (c_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2} \quad (4.7)$$

Von Crank (3) ist mathematisch der Fall der gleichzeitigen Diffusion und chemischen Reaktion behandelt worden; die vorliegende Situation erfüllt diesen Sachverhalt, c_{SiOH} ist die Konzentration des immobilisierten Wassers, $c_{\text{H}_2\text{O}}$ ist die Konzentration des noch frei beweglichen Wassers. Da $c_{\text{SiOH}} \gg c_{\text{H}_2\text{O}}$ ist, kann $(\partial c_{\text{H}_2\text{O}} / \partial t)$ neben $(\partial c_{\text{SiOH}} / \partial t)$ vernachlässigt werden, so daß für c_{SiOH} das 2. Ficksche Gesetz gilt mit ¹⁾

$$D_{\text{SiOH}} = 2 D_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{1}{k}\right)^2 c_{\text{SiOH}} = 2 D_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} / c_{\text{SiOH}} \quad (4.8)$$

1) Nach Crank (3) gilt
$$\frac{\partial c_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} = D_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\partial^2 c_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial x^2} - \frac{\partial c_{\text{SiOH}}}{\partial t} ;$$

ist
$$\frac{\partial c_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} \ll \frac{\partial c_{\text{SiOH}}}{\partial t} \quad \text{so folgt mit Gleichung (4.7)}$$

$$\frac{\partial c_{\text{SiOH}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D_{\text{H}_2\text{O}}}{(0.5) k} \left(\frac{1}{k}\right)^{1/0.5} c_{\text{SiOH}}^{(1-0.5)/0.5} \right) \frac{\partial c_{\text{SiOH}}}{\partial x}$$

und somit ein konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient wie in Gleichung (4.8) angegeben.

Dieser Zusammenhang ist z.B. für Permeationsvorgänge bzw. für Oxidationsvorgänge unter Wasserdampf-Atmosphäre von Wichtigkeit (siehe Kap. 5.). Der Permeationskoeffizient für Wasserdampf ist nach (4.4)

$$P'_{H_2O} = D_{H_2O} \cdot c_{H_2O} / 7.6 \quad (4.9)$$

und unter Verwendung der Beziehung (4.8) wird

$$P'_{H_2O} = \left(\frac{0.5}{7.6} \right) D_{SiOH} \cdot c_{SiOH} \quad (4.10)$$

d.h. die Wasserdampfpermeation ist proportional dem Produkt aus der "chemischen Löslichkeit" des Wassers und dem "Wasser"- oder besser "OH"-Diffusionskoeffizienten D_{SiOH} . D_{SiOH} ist meßtechnisch über Tritiumtracer oder IR-Messungen erfaßbar.

Einen interessanten Zusammenhang liefert die Prüfung der Beziehung (4.8) bezüglich der Wasserdampf-Partialdruckabhängigkeit. Experimentell ist beobachtet worden, daß $P'_{H_2O} \propto p_{H_2O}$. Da ferner $c_{H_2O} \propto p_{H_2O}$ (Henrysches Gesetz) folgt aus Gleichung (4.9), daß D_{H_2O} unabhängig vom Wasserdampfpartialdruck ist. Diese Druckunabhängigkeit von D_{H_2O} führt dazu, daß nach (4.8)

$$D_{SiOH} \propto c_{SiOH} \propto \sqrt{p_{H_2O}} \quad (4.11)$$

ist. Somit ist auch Gleichung (4.10) bezüglich der Druckabhängigkeit richtig: $P'_{H_2O} \propto (\sqrt{p_{H_2O}})^2$. Mit Gleichung (4.10) und (4.11) klärt sich ein in der Literatur (86) als Diskrepanz hingestellter Sachverhalt auf, daß nämlich der Permeationskoeffizient (oder auch die parabolische Wachstumsrate, siehe Kap. 5.) direkt proportional zum Wasserdampfpartialdruck ist, dagegen die "Wasserlöslichkeit" proportional zur Wurzel des Wasserdampfdrucks. Unter Berücksichtigung von Gleichung (4.10) und der Tatsache, daß neben c_{SiOH} auch D_{SiOH} der Wurzel des Wasserdampfpartialdrucks proportional ist, löst sich dieser scheinbare Widerspruch auf. Von Doremus (87) ist diese Konsequenz nicht ausgesprochen worden, obgleich er als erster die Vorgänge der "Wasser-Diffusion" im SiO_2 -Glas dem Formalismus von Crank unterzogen hat.

Auch in quantitativer Hinsicht ist Gleichung (4.8) experimentell bestätigt worden (61). Im SiO_2 -Glas ist die Permeation von Wasserdampf bei 1100°C um ca. 2 Zehnerpotenzen größer als die Permeation von Sauerstoff. Das resultiert daraus, daß zwar D_{SiOH} um ca. 1 Größenordnung kleiner als D_{O_2} ist, dafür aber die "chemische Löslichkeit" von Wasser (c_{SiOH}) um den Faktor 10^3 größer als die O_2 -Löslichkeit ist (88).

Experimentell noch nicht untersucht ist die Abhängigkeit der Netzwerk-Sauerstoffdiffusion vom Wasserdampfpartialdruck. Es gibt lediglich Hinweise, daß unter Wasserdampfatmosphäre die Sauerstoff-Tracer-Diffusion zunimmt (51). In Analogie zu Gleichung (4.3) würde man, unter Berücksichtigung der Gleichungen (4.8) und (4.10) für die Sauerstoffdiffusion in H_2O -Atmosphäre den Zusammenhang erwarten

$$D_{\text{O}_2}^{(\text{H}_2\text{O})} \cdot c_0 = D_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5 D_{\text{SiOH}} \cdot c_{\text{SiOH}} = 7.6 P'_{\text{H}_2\text{O}}$$

d.h. die Netzwerk-Sauerstoffdiffusion unter "nassen Bedingungen" sollte der Wasserdampfpermeation proportional sein.

4.1.2. Silicium-Diffusion

Silicium-Diffusionskoeffizienten im SiO_2 -Glas sind erst in allerjüngster Zeit mit Hilfe des SIMS-Verfahrens unter Verwendung von Silicium-30 als Tracer gemessen worden, vgl. Tabelle 3 (31).¹⁾ In Abb. 14. ist die Silicium-Diffusion im Temperaturbereich zwischen 1100 und 1400°C in der Arrhenius-Darstellung aufgeführt, wobei abzulesen ist, daß die Silicium-Diffusion um viele Zehnerpotenzen kleiner als die Sauerstoffdiffusion ist und eine wesentlich größere Aktivierungsenergie (577 kJ/mol) besitzt, die sogar die Energie der Si-O-Einzelbindung übertrifft. Die hohe Aktivierungsenergie, die mit der Silicium-Diffusion verbunden ist, deutet ein Aufbrechen der Si-O-Bindung beim Diffusionsprozeß an. Anhand des Strukturmodells des

¹⁾ Die untersuchten SiO_2 -Glasproben gehören dem Typ I an. Allerdings wurden statt des firmenseitig angegebenen Gehalts von $10\text{-}20 \text{ ppm OH}$ ungefähr $80\text{-}100 \text{ ppm OH}$ gefunden (31).

Hoch-Cristobalits, vgl. Abb. 15b, wäre als Diffusionsmechanismus des Siliciums ein Wandern über die unbesetzten Achtelwürfel (in der Elementarzelle sind die Mitten der Achtelwürfel nur alternierend mit Silicium besetzt) denkbar. Dabei ist nicht auszuschließen, daß die gesamte SiO_4 -Baueinheit als Diffusionsspezies in Erscheinung tritt. Das kovalente Modell läßt es rein sterisch zu, daß eine SiO_4 -Einheit durch entsprechende Rotation in die Lücke eines benachbarten Achtelwürfels "hineindreht", ohne daß dabei mehr als zwei (Si-O-Si)-Bindungen gelöst werden müssen.

Aus Abb. 14 kann abgelesen werden, daß die Aktivierungsenergie der Silicium-Diffusion in guter Obereinstimmung mit derjenigen der Viskosität des SiO_2 -Glases ist. Damit wird ein gemeinsamer Mechanismus von Silicium-Diffusion und viskosem Fließen angedeutet. Dieser Zusammenhang wird in Kap. 5.2. in quantitativer Hinsicht geprüft.

4.2. Mehrkomponentige Silicatgläser

Die Diffusionsverhältnisse in mehrkomponentigen Gläsern sind verwickelter, da beispielsweise der Sauerstoff jetzt nicht nur "brückenbildend", sondern auch "nicht-brückenbildend", sowie auch als freies Sauerstoffion (bei alkalireichen Schmelzen) vorliegen kann. Es muß daher im Prinzip mit einer entsprechenden Anzahl unterschiedlicher Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff gerechnet werden, wobei auch an die Wanderung größerer Silicatanionenkomplexe gedacht werden muß. Als alkalifreies Glas wird ein Modell-Schlackenglas ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) näher erörtert, ferner alkalihaltige Gläser (Natrium-Calcium-Silicatgläser und Kalium-Silicatgläser), sowie Blei-Silicatgläser. Obgleich oft noch wichtige Diffusionsmessungen, insbesondere des Siliciums, fehlen, sind die hier ausgewählten Systeme am besten untersucht.

4.2.1. Sauerstoff-Selbstdiffusion

In Abb. 16 sind zur Übersicht die in Tabelle 3 aufgeführten Sauerstoff-Tracer-Diffusionskoeffizienten dargestellt. Lediglich an 3 Gläsern - wie bereits oben erwähnt - liegen Messungen unterhalb und oberhalb der Transformationstemperatur vor. Die starke Zunahme der Aktivierungsenergie oberhalb der Transformationstemperatur scheint

auf das in Abb. 7, Kap. 3.1. vermutete "Auftauen" der eingefrorenen Defektstruktur zurückzuführen zu sein. Dieser Diffusionsmechanismus für Sauerstoff ist völlig anderer Natur, als der im vorangegangenen Kapitel beschriebene Sauerstoff-Transport im SiO_2 -Glas unter Mitwirkung von interstitiellen O_2 -Molekülen. Der Unterschied ist auch unmittelbar an der Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit zu erkennen. Bei den bisher - wenn auch wenigen - untersuchten Gläsern ist oberhalb T_g entweder keine Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck gefunden worden (40, 46), oder eine Abhängigkeit umgekehrt proportional zur Wurzel des Sauerstoff-Partialdrucks (54), also ganz im Gegensatz zur direkten Proportionalität im Falle des SiO_2 -Glases. Auffallend ist ferner, daß beispielsweise im Temperaturbereich zwischen 1100 und 1400°C die Aktivierungsenergie der Sauerstoffdiffusion in den mehrkomponentigen Gläsern wesentlich größer ist als im SiO_2 -Glas, obgleich die mehrkomponentigen Gläser bei diesen Temperaturen viele Zehner-

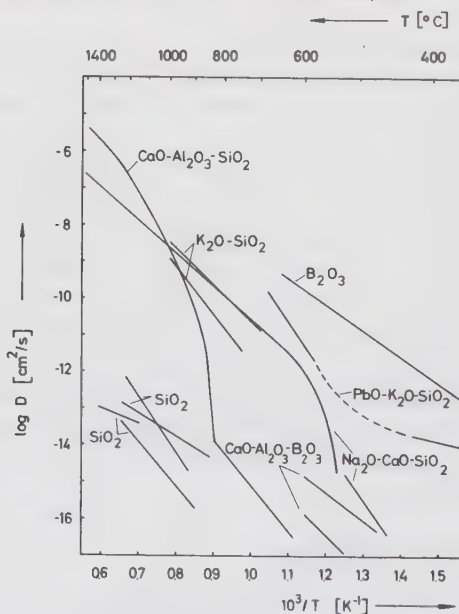


Abb. 16

Sauerstoff-Tracer-Diffusionskoeffizienten in Gläsern verschiedener Zusammensetzung, vgl. Tabelle 3.

potenzen weniger viskos sind. Aufschlußreich ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß auch bei der O_2 -Diffusion in mehrkomponentigen Gläsern höhere Aktivierungsenergien als im SiO_2 -Glas beobachtet werden und daß trotz des großen Viskositätsunterschieds lediglich um 1 bis 2 Zehnerpotenzen höhere Diffusionskoeffizienten des molekularen Sauerstoffs als im SiO_2 -Glas vorliegen. Die Ursache ist im wesentlichen darin zu suchen, daß Viskositätserniedrigungen verhältnismäßig geringfügige Vergrößerungen der Molvolumina bei mehrkomponentigen Gläsern nachsichziehen. ¹⁾

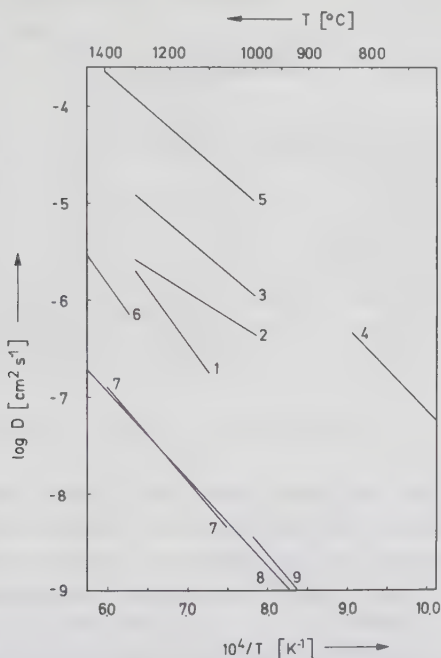


Abb. 17

Diffusionskoeffizienten von molekularem Sauerstoff und Netzwerk-Sauerstoff in mehrkomponentigen Silicatgläsern, vgl. auch Tabelle 6
(1)-(5) O_2 -Diffusion, (6)-(9) Netzwerk-Sauerstoffdiffusion
(1) und (8) $Na_2O-CaO-SiO_2$ -Glas,
(5) und (6) $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ -Glas

¹⁾ Bei einem Glas der Zusammensetzung 20 Na_2O - 80 SiO_2 (Gew.%) verkleinert sich bei einer Temperaturänderung von 25 auf 1300 °C die Dichte nur von 2.38 auf 2.19 g/cm³, d.h. das Molvolumen vergrößert sich von 25.4 auf 27.6 cm³ (89).

Tabelle 6 Diffusionskoeffizienten von molekularem Sauerstoff und Netzwerk-Sauerstoff in mehrkomponentigen Silicatgläsern

Nr. in Abb. 17	Zusammensetzung [Gew.%]	D_0 [cm ² /s]	Q [kJ/mol]	T [°C]	Literatur
<u>O₂-Diffusion</u>					
1	Na ₂ O-CaO-SiO ₂	42	222	1100-1300	(90)
2	BaO-Al ₂ O ₃ -Alkali-SiO ₂	5.4x10 ⁻³	100	1000-1300	(90)
3	B ₂ O ₃ -SiO ₂	0.32	134	1000-1300	(90)
4	30SrO, 2Al ₂ O ₃ , 29TiO ₂ , 39SiO ₂	28.4	166	630- 830	(91)
5	40CaO, 20Al ₂ O ₃ , 40SiO ₂	4.5	138	1000-1400	(92)
<u>Netzwerksauerstoff-Diffusion</u>					
6	40CaO, 20Al ₂ O ₃ , 40SiO ₂	18	227	1320-1540	(40)
7	20Na ₂ O, 80SiO ₂	7.9x10 ⁻²	186	1060-1395	(40)
8	16Na ₂ O, 12CaO, 72SiO ₂	3.1x10 ⁻²	174	800-1470	(53)
9	36K ₂ O, 64SiO ₂	0.24	193	700-1000	(54)

In Abb. 17 sind zum Vergleich die Diffusionskoeffizienten von molekularem Sauerstoff und Netzwerk-Sauerstoff für mehrkomponentige Silicatgläser aufgeführt. Die vergleichbare Größe der Aktivierungsenergien für die Diffusion von O₂ und Netzwerk-Sauerstoff (siehe Tabelle 6) läßt die Vermutung zu, daß zumindest bei Temperaturen >1100°C ($\eta < 10^3$ Pa·s) ebenfalls eine Wechselwirkung zwischen O₂-Molekülen und Netzwerk-Sauerstoffen vorliegt. Es stellt sich die Frage, ob es für mehrkomponentige Gläser eine zu Gleichung (4.3) analoge Beziehung gibt. Im folgenden soll versuchsweise eine Übertragung der Gleichung (4.3) auf die Verhältnisse mehrkomponentiger Gläser vorgenommen werden. Es wird davon ausgegangen, daß bei Sauerstoff-Tracer-Diffusionsmessungen sich die beweglichsten Netzwerk-Sauerstoffe beteiligen, also überwiegend die nicht-brückenbildenden Sauerstoffe (O'); somit muß ferner in Beziehung (4.3) statt der Gesamtsauerstoff-

Konzentration des Netzwerks die Konzentration c_{O_1} eingesetzt werden. Die rechte Seite von Gleichung (4.3) wird ebenfalls abgeändert werden müssen, weil statt der physikalischen Sauerstoff-Löslichkeit jetzt die größere chemische Sauerstoff-Löslichkeit in mehrkomponentigen Gläsern ausschlaggebend wird. Als Ursache für die chemische Löslichkeit werden die meist als Verunreinigung vorliegenden polyvalenten Kationen angesehen. Man kann dabei die polyvalenten Kationen als zusätzliches Sauerstoffreservoir auffassen, so daß die chemische Löslichkeit des molekularen Sauerstoffs proportional zur Konzentration der polyvalenten Kationen $(c_{O_2})_{poly.}$ angesetzt werden kann. Die Überlegungen führen somit in Analogie zu Beziehung (4.3) zu

$$D_{O_1} \cdot c_{O_1} = D_{O_2} \cdot (c_{O_2})_{poly.} \quad (4.12)$$

Um zu einer Abschätzung zu gelangen, soll für $(c_{O_2})_{poly.}$ die maximal benötigte O_2 -Menge eingesetzt werden, die erforderlich ist, um die höheren Wertigkeitsstufen zu realisieren. Nimmt man beispielsweise als Verunreinigung Fe_2O_3 in der Größenordnung von 0.1% in einem Glas mit 10% Alkaligehalt an, so liefert die Beziehung (4.12) ein Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von

$$D_{O_1}/D_{O_2} = (c_{O_2})_{poly.} / c_{O_1} \approx 10^{-2} \quad (4.13)$$

d.h. D_{O_2} ist um ca. den Faktor 10^2 größer als der Diffusionskoeffizient der nicht-brückenbildenden Sauerstoffe. Die Größenordnung wird in etwa bestätigt, vergleicht man z.B. die Kurven 1 und 8 in Abb.17. Inwieweit der Beziehung (4.12) eine Gültigkeit zukommt, kann anhand der vorliegenden Literaturdaten nicht nachgeprüft werden; einmal weil ohnehin nur wenige Daten zur Sauerstoffdiffusion in mehrkomponentigen Gläsern vorliegen und zum anderen, weil dem Gehalt an polyvalenten Kationen (Verunreinigungen, Läutermittel) in der Regel keine Beachtung geschenkt wurde. Daten für die O_2 -Löslichkeit in mehrkomponentigen Gläsern liegen ebenfalls nur spärlich vor. Eine direkte Korrelation mit dem Läutermittelanteil scheint aber vorzuliegen. Von Žlutický et al. (93) wurde der Einfluß des Läutermittels auf die O_2 -Löslichkeit an einem Natrium-Calcium-Silicatglas untersucht. Die Zugabe von 0.5 Gew.% As_2O_3 erhöhte die Menge des gelösten Sauerstoffs von ca. 0.05 auf 0.85 cm^3 Gas(STP)/ cm^3 Glas ($\approx 0.07 \times 10^{-3}$ auf

$1.2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ Glas). Nach Krämer (94) liegt in einem Natrium-Calcium-Silicatglas mit 0.6 Gew.% Sb_2O_3 bei 1000°C eine Sauerstoff-Löslichkeit von $2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ Glas ($\approx 4 \times 10^{19} \text{ O}_2$ -Teilchen/ cm^3 Glas) vor; diese Sauerstoff-Löslichkeit entspricht recht genau dem O_2 -Anteil, der für die Aufoxidation zur höheren Wertigkeitsstufe erforderlich ist. ¹⁾

Ungeklärt ist ferner die Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit des Netzwerk-Sauerstoffdiffusionskoeffizienten. Die bisher vorliegenden Meßergebnisse lassen nur die Aussage zu, daß mit Sicherheit keine lineare Abhängigkeit zwischen D_{O_2} und p_{O_2} vorliegt, sondern nur eine schwache bzw. keine Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit. Für die Ermittlung der genauen Abhängigkeit müßte über einen größeren Partialdruckbereich gemessen werden als bisher geschehen; die an Gläsern vorliegenden Messungen erfolgten lediglich bei einer p_{O_2} -Variation um den Faktor 2 (40), 8 (46) und 20 (54), und zwar absolut gesehen im Bereich zwischen 27 und 665 mbar. ²⁾ Nach der heuristisch angesetzten Beziehung (4.12) wird die O_2 -Partialdruckabhängigkeit über die Konzentration der polyvalenten Kationen, d.h. vom Anteil der höheren Wertigkeitsstufe, eingeführt. Beispielsweise hängt bei einem

1)
$$N_{\text{Sb}_2\text{O}_3} = N_{\text{O}_2} (\text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5) = \frac{N_L}{V_A} (0.12 \text{ Mol\%})$$

$$= 3 \times 10^{19} \text{ O}_2\text{-Teilchen/cm}^3 \text{ Glas; } V_A \approx 25 \text{ cm}^3$$

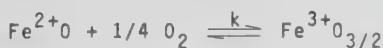
(für ein Kalk-Natron-Glas).

- 2) Nach neuesten Messungen (55) soll im $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ -Glas, an dem vorher eine $p_{\text{O}_2}^{-1/2}$ -Abhängigkeit des Netzwerk-Sauerstoffdiffusionskoeffizienten gefunden wurde (54), keine p_{O_2} -Abhängigkeit im Druckbereich zwischen 74 und 559 mbar vorliegen.

Oxidationswechsel von 2+ nach 3+ das Konzentrationsverhältnis von drei- zu zweiwertigen Kationen vom Sauerstoffpartialdruck mit $p_{O_2}^{1/4}$ ab, 1) d.h. D_{O_2} sollte dann ebenfalls diese Abhängigkeit aufweisen. Bei den relativ großen Fehlern, mit denen Messungen des Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten behaftet sind, muß der O_2 -Partialdruck um mehrere Zehnerpotenzen variiert werden, um eine Unabhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck von einer $p_{O_2}^{1/4}$ -Abhängigkeit zu unterscheiden. Ferner ist zu berücksichtigen, daß die nach dem Massenwirkungsgesetz abgeleiteten Abhängigkeiten vom Sauerstoffpartialdruck nur für bestimmte Partialdruckbereiche zutreffen, d.h. bei großen und bei kleinen Verhältnissen der jeweiligen Oxidationsstufen verschwindet die Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck weitgehend. Eine weitere Komplikation bei der Bestimmung der O_2 -Druckabhängigkeit stellen die Redoxvorgänge dar, die zwischen unterschiedlichen Ionenpaaren in verschiedenen Oxidationsstufen ablaufen.

Es ist gegenwärtig nicht möglich, für den Sauerstoff-Transport an mehrkomponentigen Gläsern einen eindeutigen Diffusionsmechanismus herauszustellen. Festzustehen scheint nur, daß eine direkte Beeinflussung über physikalisch gelösten Sauerstoff ausscheidet, da keine direkte Proportionalität zum Sauerstoffpartialdruck beobachtet wurde. Die Abhängigkeit des Diffusionsmechanismus vom Anteil polyvalenter Kationen erscheint dagegen als wahrscheinlich.

1) Für Fe_2O_3 (häufigste Verunreinigung) gilt:



$$\frac{[Fe^{3+}O_{3/2}]}{[Fe^{2+}O]} = k \cdot p_{O_2}^{1/4}.$$

4.2.2. Vergleich von Netzerkbildner- und Netzerkwandler-Diffusionskoeffizienten in verschiedenen Silicatgläsern

Im folgenden sind für drei Silicatsysteme neben den Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs und des Siliciums (soweit vorhanden) auch die Diffusionskoeffizienten der jeweils vorliegenden Netzerkwandler zusammengestellt. Aus dem Vergleich der Diffusionskoeffizienten lassen sich Rückschlüsse auf die geschwindigkeitsbestimmenden Teilchen bei einer Reihe von Transportvorgängen ziehen, sowie Hinweise auf den Diffusionsmechanismus gewinnen.

4.2.2.1. Alkalifreies Silicatglas ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)

Zu den wenigen Gläsern, bei denen nahezu sämtliche Diffusionskoeffizienten oberhalb und unterhalb der Transformationstemperatur bekannt sind, zählt ein "Modell-Schlackenglas" der Zusammensetzung 40 CaO, 20 Al_2O_3 , 40 SiO_2 (Gew.%).

Die an diesem System gemessenen Tracer-Diffusionskoeffizienten sind in Abb. 18 dargestellt, vgl. auch Tabelle 7. Auffallend ist hier die Reihenfolge der Teilchen-Beweglichkeiten oberhalb und unterhalb der Transformationstemperatur. Oberhalb T_g ist der Sauerstoff am beweglichsten, dagegen ist das Silicium am unbeweglichsten; die restlichen Spezies liegen mit ihren Beweglichkeiten zwischen diesen Extremen. Unterhalb T_g kehrt sich die Reihenfolge der Beweglichkeiten um: Silicium besitzt gegenüber Sauerstoff den größeren Diffusionskoeffizienten. Ferner fällt auf, daß knapp oberhalb der Transformationstemperatur der Sauerstoff-Diffusionskoeffizient stark zunimmt, während der Silicium-Diffusionskoeffizient keine drastische Veränderung im Einfrierbereich erfährt. Dieses Ergebnis läßt sich dahingehend interpretieren, daß die Siliciumdiffusion weitgehend unabhängig vom Vernetzungsgrad ist, während die Sauerstoffdiffusion mit dem Vernetzungsgrad und somit mit der Viskosität korreliert zu sein scheint, vgl. auch Kap. 5.2. Nach den Überlegungen in Kap. 3.3. zum Bindungscharakter in Silicaten läßt sich die unterschiedliche Reihenfolge der Diffusionskoeffizienten oberhalb und unterhalb der Transformationstemperatur durch eine Änderung der chemischen Bindung erklären. Bei hohen Temperaturen liegt bereits ein bestimmter Depolymerisationsgrad vor, so daß dadurch die kovalenten Bindungsanteile in der Si-O-Bindung gegenüber den Bindungsverhältnissen unterhalb T_g

Tabelle 7 Tracer-Diffusionsdaten in einem 40 CaO - 20 Al₂O₃ - 40 SiO₂ - Glas (Gew.%).

Tracer	T [°C]	D ₀ [cm ² /s]	Q [kJ/mol]	Literatur
O-18	1370-1530	10 ⁴ -10 ⁹	398 ₊₈₅	(39)
	1320-1540	18	227	(40)
	625- 830	2.8x10 ⁻³	241	(42)
Si-31	1365-1430	10 ²	293	(43)
Si-30	660- 760	1-10 ⁻³	230 ₊₄₀	(21)
Ca-45	1350-1540	10 ³	293	(43)
	735- 770	2x10 ³	335	(95)
Al-26	1400-1490	5.4	251	(96)

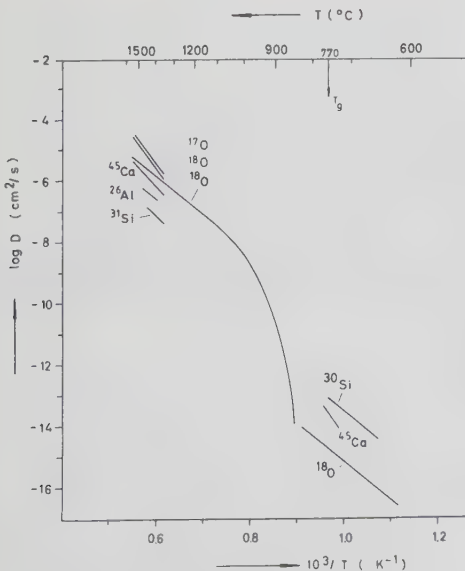


Abb. 18

Tracer-Diffusionskoeffizienten in einem 40CaO-20Al₂O₃-40SiO₂-Glas (Gew.%); vgl. Tabelle 7

erhöht werden. Eine Erhöhung der Kovalenz bedeutet aber eine Abnahme des Sauerstoffradius und eine Zunahme des Siliciumradius; d.h. für den Sauerstofftransport könnten im wesentlichen die kovalent gebundenen Sauerstoffe an den Ecken depolymerisierter Silicat-anionkomplexe verantwortlich sein. Unterhalb T_g , d.h. bei großer Vernetzung, wird dagegen von den Sauerstoffen ein starres, relativ dicht gepacktes "Anionen-Gitter" aufgebaut, wodurch die Sauerstoff-Beweglichkeit stark reduziert wird, während den kleinen Silicium-Ionen interstitielle Diffusionswege zur Verfügung stehen. ¹⁾

Als weitere Konsequenz der verschiedenen Bindungscharaktere oberhalb und unterhalb der Transformationstemperatur ist die damit gekoppelte unterschiedliche effektive Ladung anzusehen; d.h. ladungsabhängige Eigenschaften, wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit sollten vom Bindungscharakter beeinflusst werden.

Die Reihenfolge der Diffusionskoeffizienten im $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glas zwischen 1150 und 1350°C läßt zunächst vermuten, daß die beweglichste Spezies, nämlich Sauerstoff, als O^{2-} -Ladungsträger für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich ist.

¹⁾ Eine hohe Silicium-Beweglichkeit ist ferner bei Phasentransformationen und Zersetzungsreaktionen hydratisierter Silicate erschlossen worden. Beobachtet wurde, daß bei derartigen Reaktionen die Sauerstofflagen im Silicatgitter unverändert bleiben, d.h. die Umwandlung vom Ausgangs- zum Endprodukt wird über die Umordnung der Kationen, insbesondere auch des Siliciums, bewerkstelligt (97, 98). Derartige Reaktionen werden in der Literatur als topotaktisch bezeichnet. Die erhöhte Beweglichkeit des Siliciums bei Anwesenheit von OH-Gruppen entspricht der in Kap. 3.3. (siehe Abb. 10) entwickelten Vorstellung, daß der Bindungscharakter stärker ionogen und damit die Beweglichkeit des Siliciums größer als die des Sauerstoffs wird, wenn die Elektronegativität des Netzwerkwandlers diejenige des Siliciums übertrifft. Das Wasserstoffion ist das einzige Wandlerkation, bei dem das zutrifft $\chi_H > \chi_{Si}$.

Wird jedoch aus der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit nach der Nernst-Einstein-Beziehung ¹⁾ auf den entsprechenden Diffusionskoeffizienten D_{σ} umgerechnet, so zeigt sich, daß D_{σ} (O^{2-}) um ca. 1 - 2 Zehnerpotenzen kleiner ist als der gemessene Sauerstoff-Diffusionskoeffizient, vgl. Abb. 19. (Dabei wurde f und t gleich 1 gesetzt, also bereits ein maximales D_{σ} berechnet). Daraus folgt,

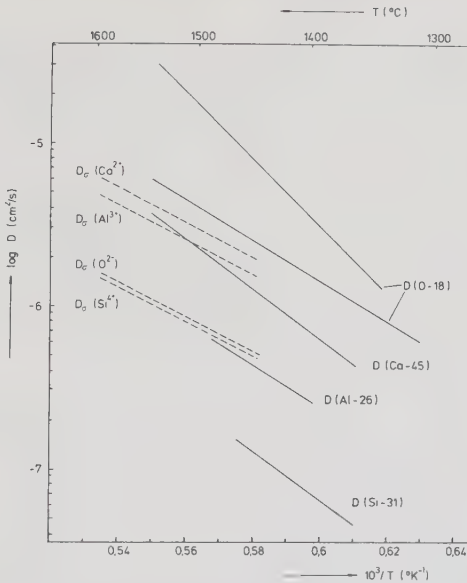


Abb. 19 Tracer-Diffusionskoeffizienten in einem 40 CaO-20 Al₂O₃-40 SiO₂-Glas (Gew.%) oberhalb T_g, sowie aus der elektrischen Leitfähigkeit nach der Nernst-Einstein-Beziehung berechnete Diffusionskoeffizienten D_{σ} .

¹⁾ Unter der Voraussetzung, daß die elektrische Leitfähigkeit σ und die Diffusion vom gleichen Ion hervorgerufen werden, gilt für das i -te Ion

$$D_{\sigma}(i) = f_i \cdot t_i \cdot \frac{kT \sigma}{N_i (z_i \cdot e)^2} \quad (4.14)$$

mit N_i = Ladungsträgerkonzentration, $z_i \cdot e$ = Ladung,
 f_i = Korrelationsfaktor ($0 < f \leq 1$) und t_i = Überführungszahl ($0 < t \leq 1$).

daß die gemessene Sauerstoffdiffusion sich nicht auf O^{2-} -Ionen beziehen kann. Eine bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten läßt sich erzielen, wenn angenommen wird, daß das Produkt $N_i(z_i \cdot e)^2$ in Gleichung (4.14) kleiner wird; d.h. die effektive Ladung des Sauerstoffs müßte kleiner als -2 werden und/oder sich nur ein Bruchteil der insgesamt vorliegenden Sauerstoffe am Ladungstransport beteiligen. Beim vorliegenden System wird jedoch die beste Übereinstimmung zwischen dem aus der Leitfähigkeit berechneten und dem gemessenen Diffusionskoeffizienten für Calcium-Ionen erzielt, so daß die Ca^{2+} -Ionen als die eigentlichen Ladungsträger anzusehen sind.

Für den Temperaturbereich unterhalb T_g ergeben sich andere Zusammenhänge, vgl. Abb. 20. Die aus der Leitfähigkeit berechneten Diffusionskoeffizienten liegen insgesamt über den gemessenen. Um zu einer besseren Übereinstimmung zu gelangen, müssen jetzt Korrelationsfaktoren < 1 und/oder Überführungszahlen < 1 angenommen werden, siehe Gleichung (4.14). Diese Übereinstimmung läßt sich am einfachsten beim Silicium und Calcium herstellen.

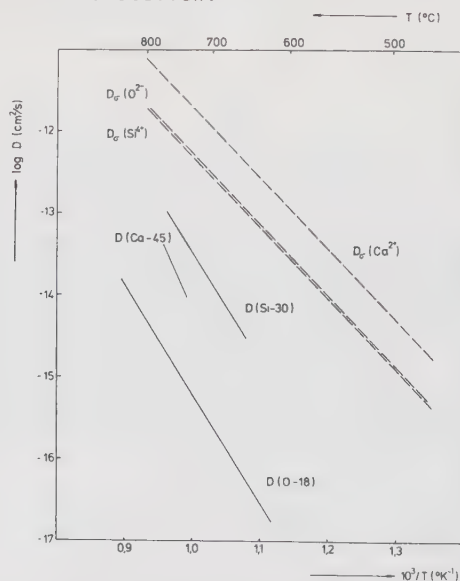


Abb. 20

Tracer-Diffusionskoeffizienten in einem 40 CaO-20 Al_2O_3 -40 SiO_2 -Glas (Gew.%) unterhalb T_g , sowie aus der elektrischen Leitfähigkeit nach der Nernst-Einstein-Beziehung berechnete Diffusionskoeffizienten D_σ .

Die elektrischen Leitfähigkeitsdaten erscheinen somit konsistent mit der Vorstellung zu sein, daß bei hohen Temperaturen die Kovalenz in der Si-O-Bindung zunimmt und somit wegen der Abnahme der effektiven Ladung der Sauerstoffspezies diese nicht oder nur teilweise als Ladungsträger fungieren können. Bei Temperaturen unterhalb T_g scheint sich dagegen die Annahme der stärker ionogenen Si-O-Bindung mit Silicium- und Calciumionen als Ladungsträger zu bestätigen.

4.2.2.2. Alkalihaltiges Silicatglas ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$)

In Tabelle 8 und Abb. 21 sind für das $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -Glassystem die Diffusionskoeffizienten sämtlicher Spezies (bis auf Silicium) zusammengestellt worden. Charakteristisch ist wiederum - wie auch beim $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Glas - die starke Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffdiffusion oberhalb T_g , die somit die Korrelation zum Vernetzungsgrad und zur Viskosität (siehe Abb. 21) anzeigt, vgl. Kap. 5.2. Ferner liegen für dieses System kinetische Daten aus chemischen Transportprozessen vor, die nach Umrechnung auf einen effektiven Diffusionskoeffizienten mit Tracer-Diffusionskoeffizienten verglichen werden können. Dazu zählt der Interdiffusionskoeffizient $\bar{D}(\text{CaO})$ einer chemischen Ausgleichsreaktion zwischen zwei Silicatgläsern mit unterschiedlichen CaO-Gehalten (15.3 Na_2O , 14.9 CaO , 69.8 SiO_2 und 15.2 Na_2O , 12.0 CaO , 72.8 SiO_2 in Mol%) (107). Der Interdiffusionskoeffizient stimmt sehr gut mit dem Sauerstoff-Selbstdiffusionskoeffizienten überein (siehe Abb. 21), so daß die Interdiffusion als ein kombinierter Transport von Calcium und Sauerstoff anzusehen ist, wobei die Beweglichkeit des Sauerstoffs geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtvorgang sein wird.

Von Truhlářová und Vepřek (108) wurde aus der Auflösungskinetik von SiO_2 -Glas in einer 16 Na_2O -10 CaO -74 SiO_2 (Gew.%) -Glasschmelze ein Diffusionskoeffizient $D(\text{SiO}_2)$, siehe Abb. 21, ermittelt, der ebenfalls gut mit dem Sauerstoff-Selbstdiffusionskoeffizienten übereinstimmt. Es muß somit angenommen werden, daß Sauerstoff die geschwindigkeitsbestimmende Spezies für die SiO_2 -Glasauflösung darstellt.

Als weiteres Beispiel eines diffusionskontrollierten Transportvorganges ist die Phasentrennung in einem 13 Na_2O -11.5 CaO -75.5 SiO_2 (Mol%)-Glas zu nennen, für die kinetische Daten vorliegen, die in

Tabelle 8 Tracer-Diffusionskoeffizienten im $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -Glas-system. Zusammensetzungsbereich: 15-21 Na_2O , 9-15 CaO , 67-74 SiO_2 [Gew. %].

Tracer	T [°C]	D_0 [cm^2/s]	Q [kJ/mol]	Literatur
0-18	800-1470 460- 525	3.1×10^{-2} 2×10^3	174 * 278	(53) (41)
Ca-45	1100-1265 1000-1400 655- 870 475- 545	1×10^3 0.62 4×10^{-3} 6×10^1	239 181 125 225	(99) (100) (101) (102)
Na-24	1070-1265 350- 530	1×10^{-2} 5×10^{-3}	83 82	(99) (103)
OH	1000-1400	2×10^{-2}	115	(104)
T $P_{\text{H}_2\text{O}}=930$ mbar	510- 600 370- 460	4×10^{-1} 5×10^{-5}	128 93	(105) (105)
$P_{\text{H}_2\text{O}}=825$ mbar	407- 560	3×10^{-4}	100	(106)
<u>zum Vergleich</u>				
$\tilde{D}$ (CaO)	880-1308	6.3×10^{-2}	176	(107)
D (SiO_2)	1200-1400	1.35×10^{-2}	165	(108)
D_{ph}	615- 675	-	314	(109)

* Die in (53) angegebenen Werte ($D_0 = 4.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, $Q = 38.6 \text{ kcal/mol} \approx 161.5 \text{ kJ/mol}$) geben die tatsächlichen Meßwerte nicht optimal wieder. Die hier aufgeführten Daten resultieren aus einer Ausgleichsrechnung.

Diffusionskoeffizienten umgerechnet werden können (109). Da die D_{ph} -Werte noch unter den Sauerstoff-Diffusionswerten liegen, vgl. Abb. 21, scheint hier die Siliciumdiffusion (bisher noch nicht gemessen) geschwindigkeitsbestimmend zu wirken. Zumindest oberhalb T_g wird auch im Na_2O - CaO - SiO_2 -System ein D_O/D_{Si} -Verhältnis > 1 erwartet, da die kovalenten Bindungsanteile überwiegen. ($x_{Na} < x_{Si}$).

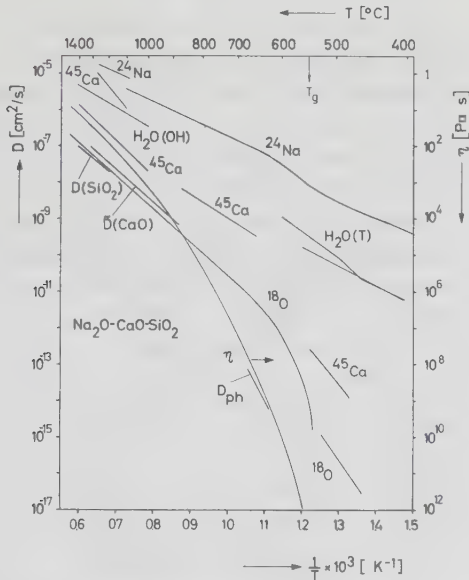


Abb. 21

Tracer-Diffusionskoeffizienten im Na_2O - CaO - SiO_2 -Glas-system. (Die Daten beziehen sich auf Gläser aus dem Zusammensetzungsbereich 15-21 Na_2O , 9-15 CaO , 67-74 SiO_2 (Gew.%)), vgl. auch Tabelle 8. Zum Vergleich: $\tilde{D}(Ca) \hat{=}$ Interdiffusionskoeffizient einer Ausgleichsreaktion zwischen zwei Na_2O - CaO - SiO_2 -Gläsern unterschiedlichen CaO -Gehaltes (107).

$D(SiO_2) \hat{=}$ effektiver Diffusionskoeffizient bei der Auflösung von SiO_2 -Glas in einer Na_2O - CaO - SiO_2 -Glasschmelze (108).

$D_{ph} \hat{=}$ effektiver Diffusionskoeffizient beim Phasentrennungsprozeß in einem Na_2O - CaO - SiO_2 -Glas (109)

4.2.2.3. Bleioxidhaltiges Silicatglas (PbO-SiO_2)

An bleihaltigen silicatischen Gläsern und kristallinen Verbindungen sind eine ganze Reihe von Tracer-Messungen durchgeführt worden, die in Tabelle 9 aufgelistet sind, siehe auch Abb. 22.

Die zusammengetragenen Diffusionsdaten von Sauerstoff, Silicium und Blei sollen vom Standpunkt des Bindungscharakters diskutiert werden, mit dem Ziel, eine Systematik in der Größe der Diffusionskoeffizienten untereinander aufzuzeigen. Dabei muß beachtet werden, daß dem Bleioxid in Gläsern eine besondere Rolle zukommt. Bei hohen Anteilen wirkt PbO als Netzwerkbildner, bei niedrigeren Anteilen als Wandler. Kernmagnetische Messungen an Bleiborat- und Bleisilicat-Gläsern haben ergeben (115), daß mit wachsendem PbO -Anteil die kovalenten Bindungsanteile in der Pb-O -Bindung zunehmen. Die chemische Bindung im Bleioxid selbst ist überwiegend kovalent (116). Werden die in Kap. 3.3. vorgestellten Zusammenhänge zwischen Bindungscharakter und Teilchenbeweglichkeiten zugrundegelegt, so wird im Bleioxid eine im Vergleich

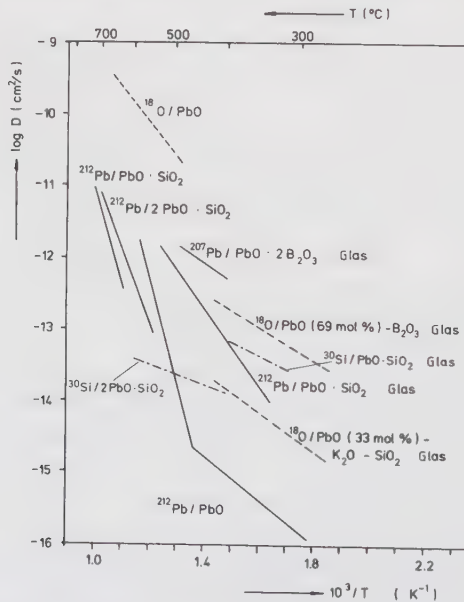


Abb. 22

Tracer-Diffusionskoeffizienten in bleioxidischen kristallinen Verbindungen und Gläsern, vgl. auch Tabelle 9.

Tabelle 9 Tracer-Diffusionskoeffizienten im PbO-SiO_2 -System

System	T [°C]	D_0 [cm ² /s]	Q [kJ/mol]	Literatur
<u>O-18</u>				
PbO, rhombisch	490-650	5×10^{-5}	94	(44)
PbO-B ₂ O ₃ -Glas	275-425	6×10^{-10}	46	(45)
PbO-K ₂ O-SiO ₂ -Glas	275-425	1×10^{-10}	50	(45)
PbO-K ₂ O-SiO ₂ -Glas	580-680	3×10^{-6}	300	(50)
<u>Si-30</u>				
2PbO·SiO ₂	400-600	2×10^{-12}	29	(21)
PbO·SiO ₂ -Glas	320-400	4×10^{-11}	36	(21)
<u>Pb-212</u>				
PbO, tetragonal	300-460	1×10^{-11}	54	(110)
PbO, rhombisch	460-600	1×10^{-5}	276	(110, 111)
2 PbO·SiO ₂	550-700	2×10^{-1}	197	(112)
PbO·SiO ₂	640-730	8×10^1	249	(112)
PbO·SiO ₂ -Glas	330-500	6×10^{-6}	104	(113)
<u>Pb-207</u>				
PbO·2B ₂ O ₃	400-480	1×10^{-8}	57	(114)

zur Bleidiffusion hohe Sauerstoffbeweglichkeit erwartet. Die gemessenen Diffusionskoeffizienten bestätigen diese Voraussage, siehe Abb. 22 ; im Bleioxid werden die höchsten Sauerstoff- und die niedrigsten Bleibeweglichkeiten gefunden. Die Zugabe eines zweiten Netzwerkbildners (SiO_2 oder B_2O_3) führt zu einer Abnahme der kovalenten Bindungsanteile und somit auch zu einer Abnahme der Sauerstoffbeweglichkeit (effektiver Sauerstoffradius nimmt zu), aber zu einer Zunahme der Bleibeweglichkeit (effektiver Bleiradius nimmt ab). Auch dieser Zusammenhang läßt sich im wesentlichen aus den Daten in Abb. 22 ablesen, d.h. je höher der PbO -Anteil, desto größer der Sauerstoff-Selbstdiffusionskoeffizient (siehe Glas mit 33 Mol% PbO und Glas mit 69 Mol% PbO im Vergleich zu reinem PbO), und desto kleiner der Blei-Selbstdiffusionskoeffizient (siehe 1 $\text{PbO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ -Glas und 1 $\text{PbO} \cdot 1 \text{SiO}_2$ -Glas im Vergleich zu reinem PbO). Die Kenntnis über den Einfluß des PbO -Anteils auf die Blei- und Sauerstoffdiffusion ermöglicht es, Diffusionskoeffizienten in ihrer Größe auch für solche Systeme abzuschätzen, an denen noch keine Tracer-Messungen durchgeführt worden sind.

In diesem Zusammenhang sollen zwei Bleisilicatreaktionen erörtert werden, für deren Aufklärung des Diffusionsmechanismus das Vorliegen der Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff, Silicium und Blei erforderlich ist.

Bei der Reaktion von kristallinem PbO und kristallinem SiO_2 bildet sich als Reaktionsprodukt das Orthosilicat $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ (117, 118). Dabei wurde festgestellt, daß bei Temperaturen oberhalb 550°C ein starker Anstieg des Umsatzes auftritt. Zur Aufklärung des eigentlichen Reaktionsmechanismus müssen die relativen Größen der Diffusionskoeffizienten für das Reaktionsprodukt ($2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$) bekannt sein. Nach Abb. 22 liegen Daten für die Silicium- und Bleidiffusion im Orthosilicat vor, dagegen fehlen Sauerstoffdiffusionswerte. Aufgrund des Zusammenhangs zwischen PbO -Anteil und Sauerstoff-Diffusionskoeffizient wird für das $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ eine Beweglichkeit von Sauerstoff abgeschätzt, die über der von Blei und Silicium liegt. Somit läßt sich aus der Reihenfolge der betreffenden Diffusionskoeffizienten eine Aussage über den Reaktionsmechanismus und die geschwindigkeitsbestimmende Spezies treffen. Da die Arrheniusgeraden der Blei- und Siliciumdiffusion sich bei ca. 500°C schneiden (siehe Abb. 22),

wird oberhalb und unterhalb dieser Temperatur eine unterschiedliche Reihenfolge in der Größe der Diffusionskoeffizienten vorliegen und somit auch unterschiedliche Diffusionsmechanismen: bei Temperaturen unterhalb 500°C ist $D_0 > D_{\text{Si}} > D_{\text{Pb}}$, bei Temperaturen oberhalb 500°C ist die Reihenfolge $D_0 > D_{\text{Pb}} > D_{\text{Si}}$. Die in der Literatur ab 550°C festgestellte starke Erhöhung des Umsatzes bei der Bleiorthosilicatbildung ist darauf zurückzuführen, daß oberhalb 500°C eine gleichgerichtete Diffusion von Sauerstoff und Blei stattfindet, wobei das Blei mit der geringeren Beweglichkeit geschwindigkeitsbestimmend ist. Dagegen erfolgt offensichtlich unterhalb 500°C eine gleichgerichtete Diffusion von Sauerstoff und Silicium. Der starke Anstieg des Umsatzes erklärt sich daraus, daß unterhalb 500°C das geschwindigkeitsbestimmende Silicium eine geringe Diffusionsaktivierungsenergie besitzt (29 kJ/mol), während oberhalb 500°C das geschwindigkeitsbestimmende Blei eine starke Temperaturabhängigkeit (197 kJ/mol) des Diffusionskoeffizienten aufweist.

Das zweite Beispiel zur Bleisilicatbildung bezieht sich auf die Reaktion zwischen amorphem PbO (Aufdampfschicht) und SiO_2 -Glas (119). Bei Temperaturen von 500°C wurde die Bildung eines nicht-kristallinen Bleisilicats beobachtet mit einer Zusammensetzung, die ziemlich genau dem Bleimetasilicat ($1 \text{ PbO} \cdot 1 \text{ SiO}_2$) entspricht. Von den für die Aufklärung des Diffusionsmechanismus erforderlichen Diffusionsdaten im Bleimetasilicatglas liegen diejenigen für Blei und Silicium vor, die Beweglichkeit des Sauerstoffs läßt sich wiederum abschätzen. Für die Reihenfolge der Diffusionskoeffizienten erhält man bei 500°C :

$D_{\text{Pb}} > D_{\text{Si}} > D_0$. Somit wird als Reaktionsmechanismus eine Gegendiffusion von Blei und Silicium erwartet, die auch tatsächlich beobachtet wurde (119).

Abschließend soll noch auf die elektrische Leitfähigkeit bleioxidreicher Gläser eingegangen werden. Die Frage stellt sich - ähnlich wie beim $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glas (vgl. Kap. 4.2.2.1.) - ob der hochbewegliche Sauerstoff (in PbO -reichen Systemen) als Ladungsträger in Erscheinung tritt. Anhand der Nernst-Einstein-Beziehung erkennt man jedoch, daß die aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Diffusionskoeffizienten um Zehnerpotenzen kleiner sind, als die gemessenen Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten (22). Am ausgeprägtesten ist dieser Unterschied beim reinen PbO festzustellen (120), also bei

der Verbindung mit dem höchsten kovalenten Bindungsanteil. Somit beteiligt sich auch in den PbO-reichen Systemen der Sauerstoff nicht oder nur zu einem ganz geringen Bruchteil am Ladungstransport, obgleich diese Spezies den höchsten Diffusionskoeffizienten aufweist. Daraus kann nur der Schluß gezogen werden, daß Sauerstoff in neutraler Form diffundiert (molekular oder atomar). Die dann zu erwartende Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit des Sauerstoff-Selbstdiffusionskoeffizienten ist jedoch nicht beobachtet worden. Von Heyne et al. (120) wurde diese Diskrepanz ausführlich erörtert, ohne daß eine Lösung des Problems gefunden wurde. Die in mehrkomponentigen Gläsern ebenfalls beobachtete Unabhängigkeit der Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten vom Sauerstoffpartialdruck ist bereits in Kap. 4.2.1. besprochen worden.

5. KORRELATIONEN ZWISCHEN TRACER-DIFFUSIONS-KOEFFIZIENTEN DER NETZWERKBILDNER UND DIFFUSIONSGESTEUERTEN EIGENSCHAFTEN

Transportvorgänge in Gläsern und somit diffusionsgesteuerte Eigenschaften von Gläsern lassen sich in erster Näherung nach der Beweglichkeit der das Glas aufbauenden Bestandteile unterteilen. Die stärker beweglichen Kationen, wie Alkali- und Erdalkalitionen (d.h. die Netzwerkwanderionen), sind verantwortlich für die elektrische Ionenleitfähigkeit, den Ionenaustausch (z.B. chemischer Angriff, "chemisches Vorspannen"), sowie für elektrische und mechanische Relaxationsvorgänge (z.B. innere Reibung). Andererseits gibt es eine Reihe von Transportvorgängen, deren Geschwindigkeit nicht von den beweglichen Spezies abhängt, sondern von den am wenigsten beweglichen Teilchen, d.h. von den Netzbildnern wie Sauerstoff, Silicium, Bor etc. Zu den Prozessen, die von der Beweglichkeit der Netzbildnerspezies abhängen, zählen reaktionskinetische Abläufe an Phasengrenzen (wie Glasschmelze/ff-Material-Auflösungen; Glas/Glas-Verschmelzungen), Entmischungs- und Entglasungsreaktionen im Glas selbst, sowie viskoses Fließen.

Die Aufklärung des Diffusionsmechanismus erfordert zunächst eine Beantwortung der Frage nach der diffusionsbestimmenden Spezies des jeweiligen Transportprozesses, so daß im Falle silicatischer Systeme

bei netzwerkbildnergesteuerten Vorgängen das Interesse sich im wesentlichen auf die Größe der Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff und Silicium konzentriert. Ein Vergleich der Aktivierungsenergien der Diffusionskoeffizienten mit der Aktivierungsenergie des betreffenden Transportvorganges liefert i. allg. einen qualitativen Hinweis auf dasjenige Teilchen, welches geschwindigkeitsbestimmend wirkt. Die weitere Aufgabe besteht sodann darin, den Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten der geschwindigkeitsbestimmenden Spezies und der betreffenden makroskopischen "Transporteigenschaft" quantitativ herzustellen.

Kompliziert wird eine derartige Analyse der Zusammenhänge durch die Vielzahl von Abhängigkeiten, denen Diffusionsdaten bzw. diffusionsgesteuerte Eigenschaftswerte unterliegen können; abgesehen vom Einfluß der chemischen Zusammensetzung zählen zu den wichtigsten Abhängigkeiten: Umgebungseinfluß (Sauerstoff- und Wasserdampf-Partialdruck), Verunreinigungseinfluß (OH-Gehalt, polyvalente Kationen etc.) und Einfluß der thermischen Vorgeschichte (Beeinflussung der Glasstruktur durch die Temperatur des Einfriervorganges).

Unter teilweiser Berücksichtigung dieser Abhängigkeiten (d.h. soweit Untersuchungsergebnisse der verschiedenen Einflüsse bereits vorliegen) sollen die folgenden Transporteigenschaften im Hinblick auf ihr diffusionsgesteuertes Verhalten untersucht werden:

- Oxidationsvorgänge an siliciumhaltigen Werkstoffen, die Schutzschichten aus SiO_2 -Glas oder mehrkomponentigem Silicatglas bilden
- viskoses Fließen von SiO_2 -Glas und mehrkomponentigen Silicatgläsern oberhalb des Einfrierbereiches.

5.1. Oxidationsvorgänge an siliciumhaltigen Werkstoffen

Bei einer Reihe von siliciumhaltigen Werkstoffen wie metallisches Silicium, Molybdändisilicid, Siliciumcarbid, Siliciumnitrid, bilden sich bei der Oxidation amorphe Schichten aus SiO_2 . Dabei wirkt das Oxidationsprodukt als Schutz gegen den weiteren Oxidationsvorgang. Abgesehen von einem anfänglichen linearen Zeitgesetz der Oxidation

wird der Prozeß im wesentlichen anhand eines parabolischen Zeitgesetzes richtig beschrieben, d.h.

$$x^2 = k_p \cdot t \quad (5.1)$$

mit x der Oxidationsschichtdicke, t der Oxidationszeit und k_p der parabolischen Wachstumskonstante. ¹⁾

Im Gegensatz zur "Wagnerschen Oxidationstheorie" (121), mit der Annahme, daß bei der Metalloxidation der Materietransport mittels geladener Teilchen (Kationen und/oder Sauerstoffionen), sowie elektrischer Ladungsträger unter Einhaltung lokaler Elektroneutralität bewerkstelligt wird, erfolgt der Materietransport bei der SiO_2 -Bildung durch molekularen Sauerstoff. Der Nachweis dieses von der landläufigen Vorstellung abweichenden Oxidationsmechanismus wurde erst in den Jahren 1963 - 1965 geliefert, im Zusammenhang mit der Entwicklung der Planartechnik und der MOS-Bauelemente in der Halbleiterindustrie bei der Oxidation von einkristallinem Silicium zu SiO_2 . Das für die Aufklärung des Transportmechanismus bei der Silicium-Oxidation wichtigste Ergebnis besteht darin, daß die parabolische Wachstumskonstante direkt proportional zum Sauerstoffpartialdruck ist (122),

$$k_{p, \text{SiO}_2} \propto p_{\text{O}_2} \quad (5.2)$$

Bereits vor der exakten Kenntnis des Zusammenhanges nach Gleichung (5.2) wurde von Motzfeldt (123) diese Abhängigkeit postuliert, und

¹⁾ Wird bei Oxidationsuntersuchungen die Schichtdicke als Funktion der Zeit gemessen, so läßt sich k_p in der Dimension $[\text{cm}^2/\text{s}]$ angeben. Häufig wird jedoch der Oxidationsvorgang thermogravimetrisch verfolgt, indem die Gewichtszunahme W pro Fläche F als Funktion der Zeit registriert wird, $(W/F)^2 = k_p' \cdot t$, z.B. k_p' in der Dimension $[\text{g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}]$. Bei "ebener Oxidationsgeometrie" (d.h. wenn während der Oxidation die zu oxidierende Fläche konstant bleibt) sind k_p und k_p' über die Dichte ρ des sich bildenden Oxidationsprodukts verknüpft: $k_p'/\rho^2 = k_p$. Bei der Oxidation von Pulvern ist die Umrechnung von k_p' auf k_p wesentlich komplizierter und oft nur näherungsweise möglich, da sich während der Oxidation die zu oxidierende Fläche verkleinert, einmal wegen der Abweichung von der ebenen Geometrie, aber auch wegen des Zusammensinterns der Pulverteilchen bei entsprechend hohen Temperaturen.

zwar aufgrund der O_2 -Permeationsmessungen in SiO_2 -Glas von Norton (83), bei denen eine direkte Proportionalität zwischen Permeationskoeffizient und Sauerstoffpartialdruck beobachtet wurde, vgl. Kap. 4.1.1.1. Damit war die Identität der Transportprozesse bei der Oxidation zu SiO_2 und der Permeation von O_2 durch SiO_2 -Glas aufgezeigt, d.h. der Oxidationsvorgang besteht in seinem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus einer Permeation molekularen Sauerstoffs durch die SiO_2 -Reaktionsschicht. Die eigentliche "Oxidation" erfolgt an der Grenzfläche Silicium/Siliciumdioxid. Die mathematische Lösung für den vorliegenden Diffusionsvorgang mit einer sich bewegenden Grenzfläche ist von Danckwerts(124) angegeben worden; danach ergibt sich die parabolische Wachstumskonstante zu

$$k_{p, SiO_2} = 2 D_{O_2} \cdot c_{O_2} / c_0 \quad ^1) \quad (5.3)$$

wobei die Symbole dieselbe Bedeutung besitzen wie in Kap. 4.1.1.1.

Mit der Gleichung (5.3) ist der Anschluß an die Transportvorgänge des Sauerstoffs im SiO_2 -Glas, sei es als Netzwerk- oder als molekularer Sauerstoff, hergestellt (siehe Kap. 4.1.1.1.).

Unter Heranziehen der Gleichung (4.5) erkennt man, daß die parabolische Wachstumskonstante dem O_2 -Permeationskoeffizienten direkt proportional ist

$$k_{p, SiO_2} = \left(\frac{2 \times 7.6}{c_0} \right) p'_{O_2} \quad (5.4)$$

¹⁾ Statt c_{O_2} erscheint in der eigentlichen Ableitung die O_2 -Konzentration an der äußeren Oxidoberfläche. Es kann aber angenommen werden, daß sich das Gleichgewicht an der Grenzfläche SiO_2/O_2 schnell einstellt, so daß dann die O_2 -Löslichkeit (c_{O_2}) in die Beziehung eingeht. Ferner muß beachtet werden, daß die Beziehung (5.3) unter der Annahme erhalten wurde, daß $c_{O_2} \ll c_0$. Diese Bedingung wird gerade von O_2 in SiO_2 sehr gut erfüllt:
 $c_{O_2} / c_0 \approx 2 \times 10^{-6}$, s. Kap. 4.1.1.1.

Ferner zeigt sich anhand von Gleichung (4.3), daß die parabolische Wachstumskonstante auch direkt mit dem Diffusionskoeffizienten des Netzwerk-Sauerstoffs verknüpft ist, denn es gilt

$$k_{p, \text{SiO}_2} = 2 \cdot D_0 \quad (5.5)$$

Auf diesen einfachen Zusammenhang ist erst kürzlich vom Verfasser (82) hingewiesen worden, nachdem in der Literatur die Meinung vertreten wurde (125), daß kein Zusammenhang zwischen parabolischer Wachstumskonstante und Sauerstoff-Tracer-Diffusionskoeffizient (Netzwerk-Sauerstoff) bestünde, sondern lediglich eine Korrelation mit der Sauerstoffpermeation bzw. O_2 -Diffusion vorläge. Die Gleichung (4.3) stellt dabei die Verknüpfung der beiden Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten D_0 und D_{O_2} dar, so daß die parabolische Wachstumskonstante entweder durch $2D_{O_2}$ oder durch D_0 ausgedrückt werden kann. Eine weitere Konsequenz der Gleichungen (5.5) und (5.3) ist, daß die Aktivierungsenergie der parabolischen Wachstumskonstante, $k_{p, \text{SiO}_2} = (k_{p, \text{SiO}_2})_0 \exp(-Q/RT)$, mit derjenigen der Sauerstoff-Tracer-Diffusion im SiO_2 -Glas übereinstimmen sollte und wegen der geringen Lösungswärme der O_2 -Moleküle auch mit der Aktivierungsenergie der O_2 -Diffusion. Experimentell ist dieser Zusammenhang weitgehend bestätigt worden, vgl. Kap. 5.1.1.

Auch die häufig in der Praxis vorliegende Oxidation unter Wasserdampfatmosphäre ("nasse Oxidation") läßt sich auf die entsprechenden Transportvorgänge im SiO_2 -Glas zurückführen. In Gleichung (5.4) muß anstelle des O_2 -Permeationskoeffizienten der Wasserdampf-Permeationskoeffizient (siehe Gleichung 4.10) eingesetzt werden, somit wird

$$k_{p, \text{SiO}_2}^{\text{H}_2\text{O}} = D_{\text{SiOH}} \cdot c_{\text{SiOH}} / c_0 \quad 1) \quad (5.6)$$

1) Analog zu Gleichung (5.5) müßte jetzt $k_{p, \text{SiO}_2}^{\text{H}_2\text{O}} = D_0^{\text{H}_2\text{O}}$ sein (vgl. auch Kap. 4.1.1.2.),
mit $D_0^{\text{H}_2\text{O}}$ = Netzwerk-Sauerstoffdiffusionskoeffizient unter Wasserdampfatmosphäre

Wie bereits bei der Wasserdampf-Permeation erörtert (siehe Kap. 4.1.1.2.), erfolgt die "nasse Oxidation" wesentlich schneller als die "trockene"; zwar ist D_{SiOH} um den Faktor 10 kleiner, dafür aber c_{SiOH} um den Faktor 10^3 größer als c_{O_2} . Da $P'_{\text{H}_2\text{O}} \propto p_{\text{H}_2\text{O}}$ (vgl. Kap. 4.1.1.2.), ist auch die parabolische Wachstumskonstante direkt proportional zum Wasserdampf-Partialdruck. Im folgenden wird das Oxidationsverhalten der verschiedenen siliciumhaltigen Werkstoffe vorgestellt, und geprüft, inwieweit der Oxidationsmechanismus mit dem Sauerstofftransport durch eine SiO_2 -Glasschicht übereinstimmt.

5.1.1. Oxidation von Silicium

Zur Oxidation von einkristallinem Silicium existieren in der Literatur sehr viele Untersuchungen. In Tabelle 10 (siehe auch Abb. 23) ist eine Auswahl von parabolischen Wachstumskonstanten zusammen mit Daten der Sauerstoffdiffusion im SiO_2 -Glas aufgeführt. Die kristallographische Orientierung des einkristallinen Siliciums übt dabei keinen Einfluß auf die Oxidation im parabolischen Wachstumsbereich aus, d.h. der Mechanismus des parabolischen Schichtdickenwachstums ist von der Reaktion an der Phasengrenze Si/SiO_2 unabhängig.

Die Übereinstimmung der Aktivierungsenergie von Sauerstoff-Selbstdiffusionskoeffizienten und parabolischer Wachstumskonstante kann als gut bezeichnet werden (Aktivierungsenergie 100 ± 20 kJ/mol). Mit den Sauerstoff-Tracer-Diffusionskoeffizienten von Muehlenbachs und Schaeffer (8) wird in den meisten Fällen selbst die Beziehung (5.5), d.h. $k_p = 2 D_0$, bestätigt.

Die direkte Proportionalität der parabolischen Wachstumskonstante mit dem Sauerstoff-Partialdruck ist wiederholt genannt worden; die wohl sorgfältigsten Messungen erfolgten erst kürzlich im p_{O_2} -Bereich zwischen 2.5×10^{-2} und 1 bar (129) und zwischen 6.6×10^{-2} und 1.58 bar (130). Ferner wurde festgestellt, daß im Bereich des linearen Schichtdickenwachstums ($x = k_1 \cdot t$) eine Druckabhängigkeit mit $p_{\text{O}_2}^{0.5}$ (129) bzw. $p_{\text{O}_2}^{0.6}$ (130) vorliegt. Lineares Wachstum tritt dabei für

Tabelle 10 Vergleich zwischen Sauerstoff-Tracerdiffusionskoeffizient, O_2 -Permeationskoeffizient, O_2 -Diffusionskoeffizient im SiO_2 -Glas und parabolischer Wachstumskonstante bei der Oxidation von Silicium, sowie von Molybdänsilicid.

Nr. in Abb. 23	$D_0, (k_{p, SiO_2})_0$ [cm ² /s]	Q [kJ/mol]	T [°C]	Druck- abhängigkeit	Literatur
<u>^{18}O-Tracerdiffusion (D_0)</u>					
1	4.4×10^{-11}	82	1150-1430	-	(8)
2	2×10^{-9}	121	850-1250	p_{O_2}	(51)
<u>O_2-Permeation (p_{O_2})</u>					
		92 *	900-1100	p_{O_2}	(83)
<u>O_2-Diffusion (D_{O_2})</u>					
	2.8×10^{-4} **	113	900-1000	-	(84)
<u>Parabolisches Wachstum (k_{p, SiO_2})</u>					
3	2×10^{-9} +	119	800-1200	p_{O_2}	(122)
	3.3×10^{-10} ++	98	1000-1260	-	(126)
4	1×10^{-10}	96	950-1100	p_{O_2}	(127)
5	1.2×10^{-9}	115	900-1300	-	(86)
6	3.5×10^{-9}	128	1100-1300	-	(128)
<u>Parabolisches Wachstum von SiO_2 auf $MoSi_2$</u>					
7	1.3×10^{-8}	142 *	1000-1400	-	(139)
	2×10^{-2}	340 *	1400-1600	-	(139)

*Verbesserter Wert 113 kJ/mol (84); ** berechnet aus den Daten in (84);
 + berechnet aus den Daten in (122); ++ berechnet aus den Daten in (126);
 * in (139) angegebene Aktivierungsenergien sind um den Faktor 2 falsch berechnet worden.

Schichtdicken bis ca. 200 bis 300 Å auf, wie bereits früher erkannt wurde (122, 131). ¹⁾

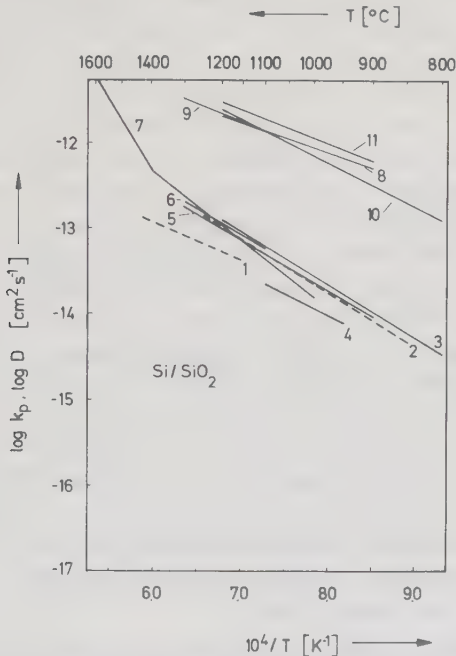


Abb. 23 Vergleich zwischen Sauerstoff-Tracer-Diffusionskoeffizienten im SiO₂-Glas (1+2) und parabolischen Wachstumskonstanten bei "trockener" (3 bis 6) und "nasser" (8 bis 10) Oxidation von Silicium, sowie bei der Oxidation von Molybdändisilizid (7). Gerade 11 ist die aus dem "Wasser"-Diffusionskoeffizienten und der Wasserlöslichkeit im SiO₂-Glas (88) nach Gleichung (5.6) berechnete parabolische Wachstumskonstante für die "nasse" Oxidation von Silicium (vgl. auch Tabelle 10 und 11).

1) Die Druckabhängigkeit deutet möglicherweise die Chemisorption des Sauerstoffs nach $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons \text{O}^{2-}$ an der Si-Oberfläche an. Es ist dann mit der Ausbildung von Raumladungs-Randschichten (132) in der Größe der Debye-Länge $l_D = [\epsilon \cdot \epsilon_0 kT / (z \cdot e)^2 \cdot c]^{1/2}$ zu rechnen. Mit ϵ = DK-Zahl (≈ 4 für SiO₂-Glas), ϵ_0 = Influenzkonstante, c = Konzentration der Ladungsträger ($\approx 2 c_{\text{O}_2}$) wird für SiO₂-Glas bei 1100°C $l_D = 110 \text{ Å}$, also vergleichbar mit dem Schichtdickenbereich, für den lineares Wachstum beobachtet wird.

In der Literatur ist wiederholt das Auftreten von O_2^{n-} -Spezies (O_2^- oder O_2^{2-}) ¹⁾ als Sauerstoffträger bei der Oxidation von Silicium erörtert worden, zumal diese Annahme vereinbar ist mit der direkten Proportionalität zwischen parabolischer Wachstumskonstante und Sauerstoffpartialdruck. Die Hinweise für die Mitwirkung geladener Sauerstoffteilchen bei der Oxidation basieren auf Untersuchungen von Jorgensen (133), der durch Anlegen elektrischer Felder (bei entsprechender Polung) den Si-Oxidationsvorgang beschleunigen oder hemmen konnte. Rayleigh (134) hat aber daraufhingewiesen, daß Experimente mit einer Zellanordnung (+) Pt/SiO₂/Si/SiO₂/Pt (-) nicht ausreichen, um auf geladene Sauerstoffteilchen auch beim normalen (d.h. feldfreien) Oxidationsvorgang zu schließen, da elektrolytische Effekte die Bildung von Sauerstoffionen verursacht haben könnten. Von Mills und Kröger (135) wurde aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an SiO₂-Schichten auf Silicium gefolgert, daß zweifach geladene institielle Sauerstoffteilchen für die Ionenleitung verantwortlich sind (Oberführungszahl $t=0.4$). Andererseits liegen aus der Literatur viele Hinweise über die durch Verunreinigungen (Alkali-, H⁺-Ionen) hervorgerufene Ionenleitung ($t=1$) im SiO₂-Glas vor (136). Die Frage nach der Natur der ionaren Ladungsträger in "extrem reinen" SiO₂-Gläsern ist noch unbeantwortet.

Die in dieser Arbeit wiederholt herausgestellte Wechselwirkung zwischen molekularem Sauerstoff und Netzwerk-Sauerstoff (vgl. Gleichung (4.3)) läßt noch am ehesten einen Ladungstransfer zwischen Netzwerk-Sauerstoff und O₂-Molekül (d.h. Dissoziation von O₂-Molekülen in O₂²⁻ und Defektelektronen) möglich erscheinen.

¹⁾ Die Bildung von O₂⁻-Teilchen ist unwahrscheinlich, da in thermisch oxidiertem Silicium unter trockenen Bedingungen keine paramagnetischen Zentren gefunden wurden. Diese Zentren wurden nur bei strahlengeschädigten und H₂-behandelten SiO₂-Gläsern bzw. SiO₂-Schichten beobachtet (86).

Tabelle 11 Vergleich zwischen "Wasser"-Diffusionskoeffizient in SiO_2 -Glas und parabolischer Wachstumskonstante bei der "nassen" Oxidation von Silicium.

Nr. in Abb. 23	$D_0, (k_{p,\text{SiO}_2}^{\text{H}_2\text{O}})_0$ [cm ² /s]	Q [kJ/mol]	T [°C]	Druck- abhängigkeit	Literatur
<u>"Wasser"-Diffusion (D_{SiOH})</u>					
	1×10^{-6}	77	600-1200	-	(88)
<u>Parabolisches Wachstum unter Wasserdampf ($k_{p,\text{SiO}_2}^{\text{H}_2\text{O}}$)</u>					
8	5.3×10^{-10}	68	900-1200	-	(122)
9	1.2×10^{-9}	77	1100-1300	-	(128)
	$5.3 \times 10^{-10} \times$	67	900-1200	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	(137)
10	1.1×10^{-8}	102	800-1200	-	(138)

* berechnet aus den Daten in (137).

Wie bereits erwähnt, vollzieht sich die Oxidation unter Wasserdampf-Atmosphäre wesentlich schneller als unter trockenem Sauerstoff. Werte für die parabolische Wachstumskonstante bei "nasser" Oxidation von Silicium sind in Tabelle 11 (siehe auch Abb. 23) aufgeführt.

Wird nach Gleichung (5.6) mittels des "Wasser"-Diffusionskoeffizienten (D_{SiOH}) und der "Wasser"-Löslichkeit (c_{SiOH})¹⁾ die parabolische Wachstumskonstante berechnet, so zeigt sich gute Obereinstimmung mit den experimentell ermittelten Wachstumskonstanten (vgl. Gerade 11 mit 8, 9 und 10 in Abb. 23).

Ebenfalls in Abb. 23. sind stellvertretend für die Vielzahl von Untersuchungen zur Oxidation des Molybdändisilizids die parabolischen Wachstumskonstanten von Fitzer und Reimuth (139) aufgeführt. Die Daten (Kurve 7 in Abb. 23) entsprechen im Temperaturbereich zwischen 1200 und 1400°C denen der Siliciumoxidation, d.h. auch Molybdändisilizid bildet SiO_2 -Glasschichten als Oxidationsprodukt. Auf die möglichen Ursachen für den stärkeren Anstieg der Oxidation oberhalb von 1400°C wird in Kap. 5.1.2. eingegangen.

5.1.2. Oxidation von Siliciumcarbid

Der Vergleich zwischen den Sauerstoff-Diffusionsdaten im SiO_2 -Glas und den SiO_2 -Wachstumsdaten für Siliciumcarbid fällt nicht so eindeutig aus wie im Falle der Siliciumoxidation. Aus Abb. 24 (siehe auch Tabelle 12) ist ersichtlich, daß lediglich im Temperaturbereich zwischen 1200 und 1400°C eine befriedigende Obereinstimmung zwischen Tracer-Diffusionskoeffizient und parabolischer Wachstumskonstante vorliegt (insgesamt liegen die k_p -Werte etwas niedriger als bei der Si-Oxidation). Bei Temperaturen unterhalb 1200°C differieren die Literaturdaten wesentlich stärker und zeigen höhere Werte der Aktivierungsenergie (vgl. Tabelle 12). Bei Temperaturen oberhalb von 1400°C tritt - zumindest bei einer Untersuchung (144) - ein stärkerer Anstieg der Oxidation ein.

¹⁾ Im Temperaturbereich zwischen 900 und 1200°C ist die "Wasser"-Löslichkeit unabhängig von der Temperatur; von Moulson und Roberts (88) wurde sie mit 3×10^{-3} OH-Teilchen pro SiO_2 -Molekül angegeben. Da die Konzentration an SiO_2 -Teilchen $2.2 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ Glas beträgt, erhält man für die Wasserlöslichkeit 6.6×10^{19} OH-Teilchen bzw. 3.3×10^{19} H_2O -Teilchen/ cm^3 Glas, da 2 OH-Teilchen ein H_2O -Molekül bilden. In Gleichung (5.6) wird c_{SiOH} in der Dimension H_2O -Teilchen/ cm^3 Glas eingesetzt, um auf die oxidierende Spezies (H_2O) zu beziehen.

Tabelle 12 Vergleich zwischen Sauerstoff-Tracerdiffusionskoeffizienten im SiO_2 -Glas und parabolischen Wachstums-konstanten bei der Oxidation von Siliciumcarbid.

Nr. in Abb. 24	$D_{O_2} (k_p, \text{SiO}_2)_0$ [cm ² /s]	Q [kJ/mol]	T [°C]	Literatur
<u>¹⁸O-Tracerdiffusion (D_0)</u>				
1	4.4×10^{-11}	82	1150-1430	(8)
2	2×10^{-9}	121	850-1250	(51)
3	4.3×10^{-6}	234	900-1250	(48)
<u>Parabolisches Wachstum (k_p, SiO_2)</u>				
4	4×10^{-10}	109	900-1600	(140) ^x
5	1×10^{-4}	276	1200-1300	(141) ^x
5	9×10^{-10}	122.5	1300-1400	(141) ^x
6	9.4×10^{-9}	154	1100-1300	(142) ^x
6	2.7×10^{-10}	107	1300-1500	(142) ^x
7	3×10^{-8}	166	1000-1200	(143)
7	3.4×10^{-11}	81.5	1200-1500	(143)
8	3.6×10^{-4}	324	1000-1200	(144,145) ⁺
8	3.1×10^{-9}	180	1200-1400	(144,145) ⁺
8	3×10^5	594	1400-1600	(144,145) ⁺

* Die hier angegebenen Daten stammen von Motzfeldt (123), der die Meßergebnisse der jeweiligen Autoren auswertete.

* Berechnet aus den Meßwerten von Ebi (144); Aktivierungsenergien liegen hier um den Faktor 2 höher. Die in der Originalarbeit aufgeführten Aktivierungsenergien beziehen sich auf $\sqrt{k_p}$.

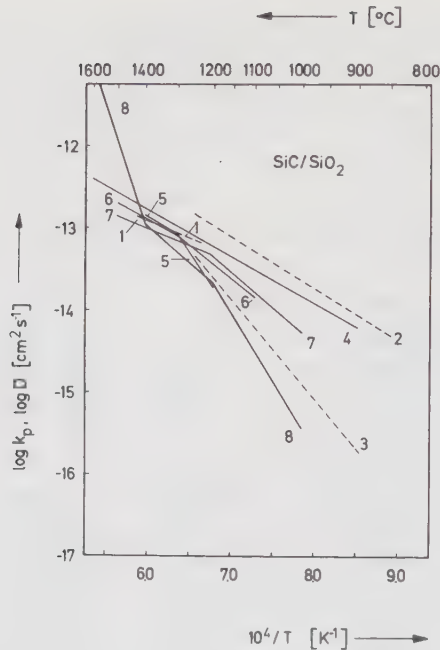


Abb. 24 Vergleich zwischen Sauerstoff-Tracer-Diffusionskoeffizienten im SiO_2 -Glas (1 bis 3) und parabolischen Wachstumskonstanten² bei der Oxidation von Siliciumcarbid (4 bis 8), siehe auch Tabelle 12.

Die größeren Streuungen der parabolischen Wachstumskonstanten im Falle der Oxidation von SiC ergeben sich möglicherweise allein schon daraus, daß verschiedene SiC-Versuchsproben in ihrem Verunreinigungsgrad stärker variierten als die Si-Einkristallproben bei den Untersuchungen zur Si-Oxidation. Ferner wurden die Oxidationsmessungen an SiC-Pulvern vorgenommen (im Gegensatz zu den planen Silicium-Einkristallscheiben), so daß zwangsläufig größere Fehler bei der Messung und Auswertung der Gewichtszunahme bzw. der SiO_2 -Schichtdicke zu erwarten sind.

Von Ebi (144) ist der Versuch unternommen worden, das Oxidationsverhalten von SiC und auch von Si_3N_4 (siehe Kap. 5.1.3.) in den verschiedenen Temperaturbereichen zu deuten, und zwar rein qualitativ aufgrund der verschiedenen Aktivierungsenergien. Es muß dabei berück-

sichtigt werden, daß sämtliche von Ebi (144) angegebenen Aktivierungsenergien für das parabolische SiO_2 -Wachstum auf SiC (und auch auf Si_3N_4) um den Faktor 2 zu niedrig berechnet wurden, so daß dadurch einige fragwürdige Schlußfolgerungen zustandegekommen sind.¹⁾ Für Temperaturen $< 1200^\circ\text{C}$ wird von Ebi (144) eine O_2 -Permeation durch amorphes SiO_2 angenommen, da hier die Aktivierungsenergie des SiO_2 -Wachstums am besten mit der Aktivierungsenergie für die O_2 -Permeation im SiO_2 -Glas übereinstimme (in Wirklichkeit beträgt aber die Aktivierungsenergie der Wachstumskonstante 324 kJ/mol , vgl. Tabelle 12). Für den Temperaturbereich $1200 - 1400^\circ\text{C}$ wird die Abnahme der Aktivierungsenergie mit der teilweisen Kristallisation der SiO_2 -Schicht zu Cristobalit in Zusammenhang gebracht, wobei die Korngrenzendiffusion des Sauerstoffs entlang der Cristobalit/Glas-grenzflächen als geschwindigkeitsbestimmend angesehen wird. Schließlich wird der stärkere Anstieg der Oxidation oberhalb von 1400°C auf ein viskoses Fließen der SiO_2 -Schicht zurückgeführt.

Anhand der bisherigen Erkenntnisse über die Sauerstoffdiffusion im SiO_2 -Glas soll versucht werden, die von Ebi (144) entwickelten Vorstellungen in einigen Punkten zu korrigieren. Für den Temperaturbereich 1200 bis 1400°C stimmen die Aktivierungsenergien der parabolischen Wachstumskonstanten mit der Aktivierungsenergie der Netzwerk-Sauerstoffdiffusion (8) am besten überein, auch hinsichtlich des quantitativ vorausgesagten Zusammenhangs nach Gleichung (5.5). Für diesen Temperaturbereich muß also nicht nach einer speziellen Erklärung des Diffusionsvorganges gesucht werden. Auch eine teilweise

1) Die inkorrekten Aktivierungsenergien finden sich als Zitat in weiteren Literaturstellen wieder (146, 147) und haben dadurch Verwirrung gestiftet. Der "Fehler" um den Faktor 2 kommt dadurch zustande, daß die parabolische Wachstumskonstante in der Dimension $[\text{Länge}/\sqrt{\text{Zeit}}]$ bzw. $[\text{Masse}/(\text{Fläche})^2 \times \sqrt{\text{Zeit}}]$ angegeben wurde, d.h. bei der Temperaturabhängigkeit der Wachstumskonstante ist in Wirklichkeit die Aktivierungsenergie von $\sqrt{k_p}$ berechnet worden. Unstatthaft ist es, die Aktivierungsenergien von $\sqrt{k_p}$ mit der eines Diffusionskoeffizienten $[(\text{Länge})^2/\text{Zeit}]$ zu vergleichen. Die Aktivierungsenergien in (144, 145) müssen daher bei Vergleichen mit Aktivierungsenergien von Diffusionsvorgängen mit dem Faktor 2 multipliziert werden.

Kristallisation der SiO_2 -Schicht zu Cristobalit läßt wegen der nahezu identischen Molvolumina von SiO_2 -Glas und Hochtemperatur-Cristobalit keine drastische Änderung der Sauerstoffpermeation oder der Netzwerk-Sauerstoffdiffusion erwarten, vgl. Kap. 3.3. und 4.1.1.

Die Oxidationsdaten am SiC liefern dafür den besten Beweis selbst, denn im Temperaturbereich zwischen 1200 und 1400°C werden je nach Autor große Unterschiede im relativen Cristobalitanteil in der SiO_2 -Schicht angegeben, dennoch unterscheiden sich die parabolischen Wachstumskonstanten der verschiedenen Untersuchungen gerade hier am wenigsten (siehe Abb. 24).

Bei Temperaturen unterhalb 1200°C fächern die Meßwerte der einzelnen Autoren stark auf (siehe Abb. 24), wobei mit einer Ausnahme (140) die Tendenz zum Auftreten höherer Aktivierungsenergien festzustellen ist. Zwei Gründe - ein meßtechnischer und/oder ein physikalischer - lassen sich als Erklärung anführen. Ähnlich wie bei der Silicium-Oxidation wird auch hier bei kürzeren Oxidationszeiten und tieferen Oxidationstemperaturen der Einfluß des linearen SiO_2 -Wachstums stärker ins Gewicht fallen. Bei der Si-Oxidation wurde festgestellt, daß bis zu ca. 300 Å-dicken SiO_2 -Schichten (bei trockener Oxidation) ein lineares Zeitgesetz auftritt und daß ferner die Temperaturabhängigkeit mit einer Aktivierungsenergie verknüpft ist, die um den Faktor 2 höher liegt als beim parabolischen Wachstum (122). Es ist daher nicht auszuschließen, daß die niedrigen Oxidationswerte in der Untersuchung von Ebi (144) (insbesondere zwischen 1000 und 1100°C) lineares Wachstum widerspiegeln, zumal bei den kurzen Oxidationszeiten von 6 h sich Oxidationsschichtdicken (anhand der Gewichtszunahme) berechnen lassen, die in der Größenordnung von 300 Å liegen, d.h. im Bereich linearen Wachstums. ¹⁾

¹⁾ Für die Aktivierungsenergie der linearen Oxidationskonstante k_1 wird man einen Zusammenhang mit den Einzelbindungsenergien des siliciumhaltigen Ausgangsmaterials erwarten, d.h. im Falle der SiC-Oxidation ist zum Vergleich die (Si-C)-Einzelbindungsenergie heranzuziehen; sie beträgt 318 kJ/mol (148), also gute Übereinstimmung mit den 324 kJ/mol der Geraden 8 (1000 - 1200°C) in Abb. 24 (bzw. Tabelle 12). Für die Si-Oxidation beträgt die gemessene Aktivierungsenergie im linearen Wachstumsbereich 192 kJ/mol (122); dieser Wert ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der (Si-Si)-Einzelbindungsenergie von 222 kJ/mol (148).

Als mögliche physikalische Ursache für die stärkere Abnahme des Schichtwachstums unterhalb von 1200°C muß der in Kap. 4.1.1. diskutierte Stabilisierungseffekt von SiO_2 -Glas in Erinnerung gerufen werden. Das amorphe SiO_2 -Oxidationsprodukt besitzt i.allg. eine etwas geringere Dichte als es der Dichte des stabilisierten SiO_2 -Glasses entspricht; d.h. SiO_2 -Oxidationsprodukte verhalten sich ähnlich wie SiO_2 -Gläser, die bei höheren Temperaturen eingefroren (stabilisiert) wurden (wie es z.B. bei Glasfasern häufig der Fall ist), so daß bei Temperaturen unterhalb der Einfriertemperatur noch nachträgliche Stabilisierungen eintreten können. Wie bereits besprochen (siehe Kap. 4.1.1.) hängt dabei das Eintreten einer Stabilisierung von der zur Verfügung stehenden Zeit, sowie von der vom Verunreinigungsgrad beeinflussten Viskosität ab.

Inwieweit Stabilisierungseffekte bei den aus der Literatur vorliegenden Messungen (z.B. Gerade 6 und 7 in Abb. 24) eine Rolle gespielt haben, ist im nachhinein für den Einzelfall kaum zu klären. Es fällt aber auf, daß bei diesen Untersuchungen (Gerade 6 und 7) k_p -Werte auftreten, die vergleichbar sind mit Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten (Gerade 3 in Abb. 24) an einem SiO_2 -Glas, bei dem eine stärkere Stabilisierung angenommen wird, siehe Kap. 4.1.1. Bei den Messungen von Ebi (144) (Gerade 8 - 1000 - 1200°C) erscheint eine nachträgliche Stabilisierung der SiO_2 -Schicht wegen der kurzen Versuchszeiten zur Erklärung des Abfalls der Oxidationsrate unterhalb von 1200°C unwahrscheinlich. Deshalb ist hier - wie bereits erwähnt - die Annahme linearen Wachstums wahrscheinlicher.

Schließlich soll die bei höheren Temperaturen ($> 1400^{\circ}\text{C}$) zum Teil beobachtete Erscheinung eines starken Anstiegs der Oxidationsrate (auch beim MoSi_2 , siehe Abb. 23) erörtert werden. Die von Ebi (144) vertretene Ansicht eines Zusammenhangs zwischen Oxidationsverhalten und Viskosität des Oxidationsproduktes wird geteilt, umso mehr, wenn die korrigierte Aktivierungsenergie von k_p oberhalb von 1400°C (594 kJ/mol) mit Viskositätsaktivierungsenergien des SiO_2 -Glasses (500 - 700 kJ/mol) verglichen wird.

Weitergehend stellt sich die Frage, ob für diesen Temperaturbereich der Transport einer bestimmten Spezies sowohl für die Oxidation als auch für das viskose Fließen geschwindigkeitsbestimmend ist. In Kap. 4.1.2. wurden die Diffusionsdaten von Silicium im SiO_2 -Glas vor-

gestellt, wobei bereits auf die Ähnlichkeit der Aktivierungsenergie der Silicium-Diffusion mit der der Viskosität hingewiesen wurde (siehe auch Kap. 5.2.2.) und die Möglichkeit einer Silicium-Diffusion in Form von SiO_4 -Baueinheiten erwogen wurde.

Aus Abb. 14 kann abgelesen werden, daß die "Silicium"-Diffusionsgerade ($\hat{=}$ Viskositätsgerade) die Sauerstoffgerade je nach Verunreinigungsgrad des vorliegenden SiO_2 -Glases zwischen 1700 und 1400°C schneiden wird, d.h. der Si- oder SiO_4 -Transport wird dann schneller als der Sauerstofftransport, der aufgrund der Wechselwirkung zwischen O_2 und Netzwerk-Sauerstoff abläuft.

Mit dem veränderten Sauerstofftransport für Temperaturen $> 1400^\circ\text{C}$ hängt möglicherweise auch die Beobachtung zusammen, daß mit zunehmender Temperatur die Abhängigkeit der Oxidationsrate vom Sauerstoffpartialdruck abnimmt und ab 1500°C p_{O_2} -unabhängig wird (144, 145).¹⁾ Diese Unabhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei der Oxidation erinnert an die p_{O_2} -unabhängige Sauerstoff-Tracer-Diffusion in mehrkomponentigen Gläsern (siehe Kap. 4.2.1.). Dabei wurde die Vermutung ausgesprochen, daß bereits geringe Verunreinigungen polyvalenter Kationen (z.B. Eisen) eine veränderte Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit bewirken können. Überträgt man diese Interpretation auf die SiC-Oxidation, so würde sich die mit der Temperatur zunehmende p_{O_2} -Unabhängigkeit der Oxidation und damit des Sauerstofftransports zwanglos durch die ebenfalls mit der Temperatur zunehmende Löslichkeit der Verunreinigungsoxide (z.B. Eisenoxid) erklären lassen.²⁾

1) Ähnliche Beobachtungen zur Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit der parabolischen Oxidation sind von Hinze et al. (149) an heißgepreßtem SiC (mit Zugaben von Al_2O_3 und WC) gemacht worden. Bei 1300°C lag eine Abhängigkeit mit $p_{\text{O}_2}^{0.55}$ vor, bei 1500°C mit $p_{\text{O}_2}^{0.03}$.

2) In der Arbeit von Ebi (144) wird der Eisengehalt der untersuchten SiC-Pulver mit 0.07 bis 0.08% angegeben.

5.1.3. Oxidation von Siliciumnitrid

Dieses Kapitel beschränkt sich auf die Behandlung des Oxidationsverhaltens des weitgehend "reinen" Siliciumnitrids, d.h. die Untersuchungen erfolgten entweder an Si_3N_4 -Pulvern oder an dampfphasenkondensiertem Si_3N_4 (CVD- Si_3N_4). In Abb. 25 (siehe Tabelle 13) sind die wenigen aus der Literatur bekannten Resultate zum Oxidationsverhalten von Si_3N_4 zusammengestellt. Unterschiede zwischen den Daten der verschiedenen Autoren treten hier wesentlich stärker auf, als im Falle der SiC-Oxidation.

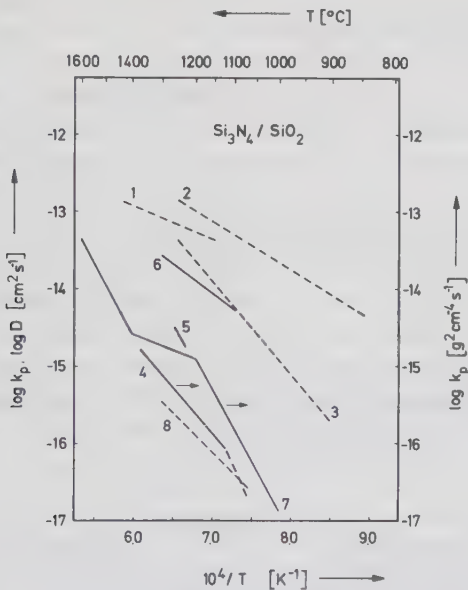


Abb. 25

Vergleich zwischen Sauerstoff-Tracer-Diffusionskoeffizienten im SiO_2 -Glas (1 bis 3), bzw. im Hochtemperatur-Tridymit (8) und parabolischen Wachstumskonstanten bei der Oxidation von Siliciumnitrid (4 bis 7), siehe auch Tabelle 13. Werden die k_p -Werte mit der Dimension $[\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}]$ (siehe Kurve 4 und 7) in die Dimension $[\text{cm}^2/\text{s}]$ umgewandelt, so ergibt sich für die vorliegenden Fälle, daß die numerischen Werte von k_p in beiden Dimensionsangaben näherungsweise unverändert bleiben.

Tabelle 13 Vergleich zwischen Sauerstoff-Tracerdiffusionskoeffizienten im SiO₂-Glas bzw. im Hochtemperatur-Tridymit und parabolischen Wachstumskonstanten bei der Oxidation von Siliciumnitrid.

Nr. in	Zusammensetzung	D ₀ , (k _p) ₀	Q	T	Literatur
Abb. 25		[cm ² /s]	[kJ/mol]	[°C]	
<u>¹⁸O-Tracerdiffusion (D₀)</u>					
1	SiO ₂	4.4x10 ⁻¹¹	82	1150-1430	(8)
2	SiO ₂	2x10 ⁻⁹	121	850-1250	(51)
3	SiO ₂	4.3x10 ⁻⁶	234	900-1250	(48)
8	Hoch-Tridymit	1.1x10 ⁻⁹	195	1070-1280	(49)
<u>Parabolisches Wachstum (k_p)</u> p _{Gesamt} = p _{O₂} = 1 bar					
4	pulv. Si ₃ N ₄	~ 3x10 ⁻⁷	+ 255	1170-1340	(150)
5	CVD-Si ₃ N ₄	1.4x10 ⁻²	373 *	1230-1260	(126)
6	pulv. Si ₃ N ₄	2.3x10 ⁻⁹	146 *	1100-1300	(151)
7	pulv. Si ₃ N ₄ (0.3%Fe,0.05%Mn)	~ 4x10 ⁻³	+ 354	1000-1200	(144)
7	pulv. Si ₃ N ₄ (0.3%Fe,0.05%Mn)	~ 6x10 ⁻¹³	+ 76	1200-1400	(144)
7	pulv. Si ₃ N ₄ (0.3%Fe,0.05%Mn)	~ 7x10 ⁻⁴	+ 367	1400-1600	(144)

* berechnet aus Daten in (126); * p_{Gesamt} = p_{O₂} = 40 mbar;

+ Die Daten der Geraden 4 und 7 (s. Abb. 25) entstammen thermogravimetrischen Untersuchungen und liegen somit in der Dimension [g² cm⁻⁴ s⁻¹] vor. Unter Berücksichtigung, daß die Gewichtszunahme bei der Oxidation von Si₃N₄ nicht die gesamte SiO₂-Bildung widerspiegelt, sondern um die Stickstoffabgabe reduziert ist, und daß ferner die Untersuchungen an Pulvern mit sich verkleinernder Oxidationsfläche durchgeführt wurden, sind die hier angegebenen k_p-Werte, die sich auf die SiO₂-Schichtdicke beziehen, in der Dimension [cm²/s] abgeschätzt worden.

Der Temperaturverlauf der Oxidationsrate nach den Messungen von Ebi (144) - siehe Kurve 7 in Abb. 25 - hat große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Messungen am SiC, vgl. Abb. 24. Auch hier muß vermutet werden, daß das Oxidationsverhalten unterhalb von 1200°C einem linearen Zeitgesetz gehorcht, da die SiO₂-Schichtdicken unter 300 Å liegen. Einen weiteren Hinweis für diese Annahme liefert wiederum die Aktivierungsenergie in diesem Temperaturbereich, die mit 354 kJ/mol von vergleichbarer Größe ist wie die (Si-N)-Einzelbindungsenergie (335 kJ/mol (152)). Insgesamt fällt aber auf, daß auch im Bereich zwischen 1200 und 1400°C die Oxidationsraten bis zu 3 Zehnerpotenzen niedriger liegen als nach Gleichung (5.5) ($k_p = 2 D_0$) zu erwarten ist. Für diese geringen Oxidationsraten können zwei mögliche Gründe genannt werden: es ist denkbar, daß der durch die Oxidation des Si₃N₄ freigesetzte Stickstoff den weiteren Fortschritt der SiO₂-Bildung verlangsamt, zum anderen kann nicht ausgeschlossen werden, daß die auf Si₃N₄ sich bildenden Reaktionsprodukte von der bisher festgestellten "Mischung" aus SiO₂-Glas und Hochtemperatur-Cristobalit abweichen.

Die mögliche Oxidationshemmung durch freigesetzten Stickstoff basiert auf der geringen Stickstofflöslichkeit (ca. 1/100 der Sauerstofflöslichkeit) und dem niedrigen N₂-Diffusionskoeffizienten (ca. 1/10 des O₂-Diffusionskoeffizienten) im SiO₂-Glas, und somit auf der geringen Stickstoff-Permeation durch SiO₂-Glas (N₂-Permeation $\approx 10^{-3} \cdot O_2$ -Permeation). Der nach der Reaktion



gebildete Stickstoff kann somit nur langsam von der Grenzfläche Si₃N₄/SiO₂ abtransportiert werden, so daß die hohen entstehenden Stickstoff-Partialdrücke ¹⁾ ebenfalls nur langsam abgebaut werden (aus diesem Grund entstehen an der Reaktionsgrenzfläche häufig Blasen). Geschwindigkeitsbestimmend für den Fortschritt der Oxidation

¹⁾ Die während der "passiven" Oxidation des Si₃N₄ entstehenden N₂-Partialdrücke lassen sich aufgrund thermodynamischer Daten berechnen:

$\Delta G = - RT \ln (p_{N_2}^2 / p_{O_2}^3)$ mit der Reaktionsenthalpie $\Delta G = \Sigma G$ (Reaktionsprodukte) - ΣG (Reaktanden). Für $p_{O_2} = 1$ atm. wird z.B. bei 1500°C, $p_{N_2} \approx 10^{23}$ atm.

kann somit die Abführung des Stickstoffs, d.h. die N_2 -Permeation werden, so daß die bis zu drei Zehnerpotenzen geringeren Oxidationsraten gegenüber einem durch Sauerstoff diffusionskontrollierten SiO_2 -Schichtdickenwachstums verständlich werden.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die erniedrigte Oxidation ist die Bildung von Tridymit als Oxidationsprodukt. Es ist interessant zu verfolgen, daß in der Literatur von Hinweisen bzw. Nachweisen der Bildung von Hochtemperatur-Tridymit gesprochen wird, und zwar mit zunehmender Wahrscheinlichkeit in der Reihenfolge wie die Oxidationsraten abnehmen, also von Kurve 6 über 7 nach 4, vgl. Abb.25. Von Tridymit ist aber bekannt, daß der Sauerstoff-Tracer-Diffusionskoeffizient um ca. drei Zehnerpotenzen niedriger ist als im SiO_2 -Glas (siehe Kurve 8 in Abb. 25). Je nach Verunreinigungsanteil (und/oder die Kristallisation von SiO_2 -Glas beeinflussender Faktoren, wie Wasserdampfpartialdruck oder Stöchiometrie) und somit je nach Tridymitanteil im Oxidationsprodukt würde man dann entsprechend reduzierte Oxidationsraten erwarten.

Es muß offengelassen werden, welcher der beiden Gründe im Einzelfall für die Abnahme der Oxidation des Si_3N_4 verantwortlich gewesen ist. Bemerkenswert ist, daß es Fälle geben kann (vgl. Kurve 6 in Abb. 25), bei denen die Oxidationsrate relativ wenig erniedrigt wurde. Da die beiden genannten möglichen Ursachen gleichsinnig wirken, müßte dann angenommen werden, daß sowohl die Kristallisation zu Tridymit weitgehend unterblieben ist, als auch eine leichtere Permeation des Stickstoffs vorliegt. Auf die geringere Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen von Tridymit bei den Untersuchungen von Goursat et al. (151), siehe Kurve 6, wurde bereits hingewiesen; für die erhöhte N_2 -Permeation ist eventuell der bei diesen Messungen geringere Sauerstoffpartialdruck ($p_{O_2} = 40$ mbar = p_{gesamt}) gegenüber den restlichen Messungen (150, 126, 144), die bei $p_{O_2} = 1$ bar durchgeführt wurden, verantwortlich. Es könnte somit die ²Situation eingetreten sein, daß sich als Reaktionsprodukt u.a. auch Si_2ON_2 ¹⁾ gebildet hat, das aufgrund der großen Mengen "chemisch gelöst"

¹⁾ Das Siliciumoxinitrid sollte sich nach thermodynamischen Berechnungen als intermediäre Phase während der Oxidation von Si_3N_4 bilden (153), bevor es weiter zu SiO_2 oxidiert.

Stickstoffs wahrscheinlich eine höhere N_2 -Permeation als SiO_2 -Glas zeigt.

Hinsichtlich der Abhängigkeit der Oxidationsrate vom Sauerstoffpartialdruck liegen Ähnlichkeiten zur SiC -Oxidation vor, wobei jetzt bereits bei niedrigeren Temperaturen p_{O_2} -Unabhängigkeit beobachtet wird (nach Goursat et al. (151) zwischen $1100 - 1300^\circ C$, nach Ebi (144, 145) ab $1200^\circ C$). Die Ursache dafür könnte in der Abführung des Stickstoffs von der Si_3N_4/SiO_2 -Phasengrenze als dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gesehen werden.

Die verstärkte Oxidation oberhalb von $1400^\circ C$ (vgl. Kurve 7, Abb.25) wird ebenfalls wie bei der SiC -Oxidation auf einen abgeänderten Sauerstofftransport (viskose Fließeinheiten) zurückzuführen sein, siehe Kap. 5.1.2. Die p_{O_2} -Unabhängigkeit des Oxidationsvorganges ist dann per se gegeben, da die Sauerstoffdiffusion in "mehrkomponentigen" Gläsern (d.h. im vorliegenden Fall mit Eisen verunreinigte SiO_2 -Gläser; 0.25% Eisen (144)) p_{O_2} -unabhängig ist.

5.1.4. Oxidation von heißgepreßtem Siliciumnitrid

Das Oxidationsverhalten technischer Si_3N_4 -Produkte, z.B. des heißgepreßten Siliciumnitrids (HPSN), stellt sich komplizierter dar, als die Oxidation des reinen Si_3N_4 und ist bisher wenig untersucht worden. In Abb. 26 sind die Literaturergebnisse zusammengestellt und aus Tabelle 14 ist zu ersehen, daß sich die bisherigen Untersuchungen im wesentlichen auf ein kommerzielles MgO -haltiges Si_3N_4 konzentrierten.

Das parabolische Wachstum der Oxidationsschicht deutet wiederum auf einen diffusionskontrollierten Vorgang hin, erfolgt aber um 3 - 4 Zehnerpotenzen schneller als im reinen Si_3N_4 . Aufgrund der zum Si_3N_4 -Pulver zugegebenen Sinterhilfsmittel (vorzugsweise MgO)

bildet sich ein "Verbundwerkstoff" mit einer durchgehenden dünnen ($10 - 50 \text{ \AA}$) Korngrenzenphase ¹⁾ (amorph und/oder kristallin), so daß der Oxidationsangriff jetzt durch diese silicatische Grenzschicht hindurch stattfinden muß. Das dabei entstehende Oxidationsprodukt wird mit ähnlicher Zusammensetzung wie bei der Korngrenzenphase weiterwachsen, d.h. Alkalien und Erdalkalien werden weiteres aufoxidiertes Si_3N_4 auflösen. Wegen der größeren Ausdehnungen der Oxidationsschichten lassen sich diese einfacher untersuchen als die extrem dünnen Korngrenzenphasen. Neben den verschiedensten kristallinen Silicatphasen, wie Enstatit, Cristobalit, Siliciumoxinitrid, Diopsid, Forsterit und Äkermanit bildet sich eine Alkalien, Erdalkalien, Eisen und Aluminium enthaltende silicatische Glasphase (154, 157, 162).

In der Literatur sind verschiedene Oxidationsmechanismen vorgeschlagen worden, wobei der Vorstellung einer Mg^{2+} -Diffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Vorzug gegeben wird. Singhal (154) vertritt dabei die Ansicht, daß die Diffusion von Mg^{2+} -Ionen durch die Schicht des Oxidationsproduktes geschwindigkeitsbestimmend ist, während Cubicciotti et al. (156) den oxidationskontrollierenden Schritt im Nachtransport von Mg^{2+} -Ionen aus der Korngrenzenphase des noch nicht oxidierten Si_3N_4 in die Oxidproduktphase sehen.

¹⁾ Die als Verunreinigung vorliegenden Alkalien und Erdalkalien reichern sich an den Korngrenzen in Konzentrationen an, die weit über den entsprechenden Anteilen im Kompaktmaterial liegen, so daß sich zusammen mit dem bewußt zugegebenen MgO mehrkomponentige silicatische Phasen und Gläser bilden können; z.B. soll im HS-130 die Glasphase sich aus $8\text{SiO}_2 \cdot 1\text{MgO} \cdot 1\text{CaO}$ zusammensetzen (158). Mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie ist an einem heißgepreßten Si_3N_4 - (7% MgO) auf eine Zusammensetzung der Korngrenzenphase von $0.4 \text{ CaO} \cdot 0.75 \text{ MgO} \cdot 2.0 \text{ SiO}_2$ geschlossen worden (159). Ferner kann die Zusammensetzung der Korngrenzenphase dadurch kompliziert werden, daß sich Si_3N_4 und/oder Si_2ON_2 in der silicatischen Phase lösen. Die Identifizierung der Korngrenzenphasen im heißgepreßten Si_3N_4 ist gegenwärtig Gegenstand intensiver Untersuchungen (160, 161).

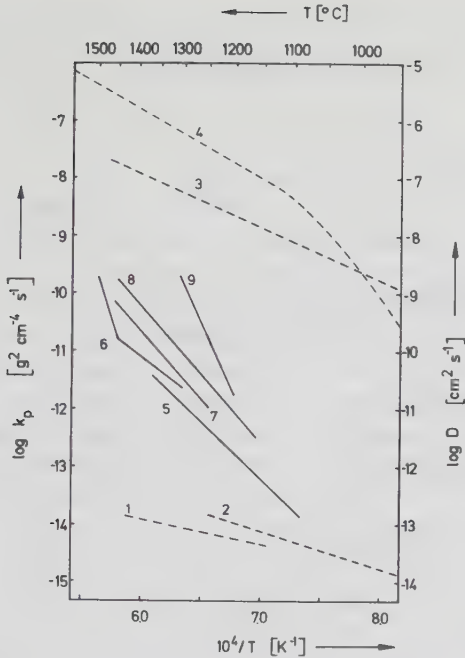


Abb. 26

Vergleich zwischen Sauerstoff-Tracer-Diffusionskoeffizienten im SiO_2 -Glas (1 + 2), bzw. in mehrkomponentigen Silicatgläsern (3 + 4) und parabolischen Wachstumskonstanten bei der Oxidation von heißgepreßtem Siliciumnitrid (5 bis 9), siehe auch Tabelle 14.

Aus den wenigen direkt vermessenen Oxidationsschichtdicken (154, 156, 157) kann man feststellen, daß die k_p -Werte in der Dimension $[\text{cm}^2/\text{s}]$ in ihrem numerischen Wert um ca. den Faktor 10 höher liegen als in der Dimension $[\text{g}^2\text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}]$; daher ist die rechte Ordinate $[\text{cm}^2/\text{s}]$ gegen die linke $[\text{g}^2\text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}]$ um eine Zehnerpotenz verschoben.

Tabelle 14 Vergleich zwischen Sauerstoff-Tracerdiffusionskoeffizienten im SiO₂-Glas bzw. in mehrkomponentigen Silicatgläsern und parabolischen Wachstumskonstanten bei der Oxidation von heißgepreßtem Siliciumnitrid (HPSN).

Nr. in Abb. 26	Zusammensetzung [Gew. %]	D ₀ [cm ² /s]	Q [kJ/mol]	T [°C]	Literatur
<u>¹⁸O-Tracerdiffusion (D₀)</u>					
1	SiO ₂	4.4x10 ⁻¹¹	82	1150-1430	(8)
2	SiO ₂	2x10 ⁻⁹	121	850-1250	(51)
3	72SiO ₂ , 16Na ₂ O, 12CaO	3.1x10 ⁻²	174	800-1470	(53)
4	40CaO, 20Al ₂ O ₃ , 40SiO ₂	18	227	1320-1540	(40)
	40CaO, 20Al ₂ O ₃ , 40SiO ₂		398	1370-1530	(39)
<u>Parabolisches Wachstum (k_p)</u>					
<u>(k_p)₀</u>					
[g ² cm ⁻⁴ s ⁻¹]					
5	HPSN (3W, 0.8Mg, 0.6Fe) *	3.16	375	1090-1370	(154)
6	HPSN (3W, 0.8Mg, 0.6Fe)	1.2x10 ⁻²	293	1300-1450	(155)
6	HPSN (3W, 0.8Mg, 0.6Fe)	ca.	1100	1450-1500	(155)
7	HPSN (1.7W, 0.7Mg, 0.2Fe) +	1.3x10 ³	440	1250-1460	(156)
8	HPSN (5MgO)	8.7x10 ³	452	1170-1450	(157)
9	HPSN (30La ₂ O ₃)	ca.	870	1220-1310	(157)

* HS-130 (Norton Company); + NC 132 (Norton Company).

Es soll hier die Frage aufgeworfen werden, ob nicht ähnlich wie beim Oxidationsvorgang der bisher behandelten siliciumhaltigen Stoffe, die Diffusion von Sauerstoff (oder Stickstoff) durch die Glasphase des Oxidationsproduktes geschwindigkeitsbestimmend ist. Von Singhal (154) wurde diese Möglichkeit allein mit dem Hinweis ausgeschlossen, daß die beobachteten Aktivierungsenergien von k_p sehr hoch und daß die Oxidationsraten unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck seien. Zwar existieren keine Sauerstoff-Tracer-Diffusionsdaten SiO_2 -reicher, MgO - und/oder CaO -haltiger Gläser, aber die bisher untersuchten mehrkomponentigen Silicatgläser besitzen um den Faktor 2 - 3 größere Sauerstoffdiffusions-Aktivierungsenergien als SiO_2 -Glas (siehe Tabelle 14) und zeigen im Gegensatz zu SiO_2 -Glas keine p_{O_2} -Abhängigkeit der Sauerstoffdiffusion, vgl. Kap. 4.2.1. Aus Abb. 26 ist abzulesen, daß die parabolischen Wachstumskonstanten von heißgepreßtem Si_3N_4 größenordnungsmäßig zwischen den Sauerstoff-Tracer-Diffusionskoeffizienten im SiO_2 -Glas und in mehrkomponentigen Silicatgläsern liegen. Dieser Befund entspricht somit den Erwartungen für einen sauerstoff-gesteuerten Oxidationsprozeß durch die Glasphase und/oder die kristalline Phase des Oxidationsproduktes ¹⁾, so daß ein Ausklammern dieses Mechanismus von vornherein - wie in der Literatur geschehen (154, 156) - nicht gerechtfertigt erscheint.

¹⁾ Einen Hinweis für die mögliche Richtigkeit dieser Annahme liefern Sauerstoff-Tracer-Diffusionsdaten (11) an rhyolithischen (ca. 73 SiO_2 , 13 Al_2O_3 , 2($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$), 2($\text{MgO} + \text{CaO}$), 8($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) Gew.%), andesitischen (ca. 60 SiO_2 , 17 Al_2O_3 , 6($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$), 9($\text{MgO} + \text{CaO}$), 6($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) Gew.%) und basaltischen (ca. 50 SiO_2 , 15 Al_2O_3 , 12 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$), 15($\text{MgO} + \text{CaO}$), 5($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) Gew.%) Schmelzen, die zumindest SiO_2 -reiche Gläser mit ähnlichen Verunreinigungen wie im Oxidationsprodukt darstellen. Die Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs (gemessen bei 1280°C) liegen mit $4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Rhyolith), $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Andesit) und $3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Basalt) in der aufgrund der Zusammensetzung erwarteten Größenordnung, d.h. zwischen den Geraden (1,2) und (3,4) in Abb. 26. Die Sauerstoffdiffusion in der basaltischen Schmelze ist dabei mit einer Aktivierungsenergie von ca. 375 kJ/mol verknüpft (11). Auch die Sauerstoffdiffusion in den im Oxidationsprodukt auftretenden kristallinen Silicaten liegt in dieser Größenordnung; bei 1280°C Enstatit ($\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$) $6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, Diopsid ($\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$) $2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ (11).

Auch die vertretene Ansicht (156, 163), die Mg^{2+} -Diffusion aus der Korngrenzenphase sei für die Oxidation geschwindigkeitsbestimmend, ist in dieser Form sicherlich nicht zutreffend. Wenn der Oxidationsvorgang über die Auflösung des Si_3N_4 durch eine magnesiumsilicatische Schmelze erfolgt (dies wird nicht bestritten!), so kann der erforderliche Nachtransport von MgO geschwindigkeitsbestimmend sein. Trifft jedoch diese Annahme zu, dann wird nicht das "schnelle" Mg -Ion, sondern der wesentlich langsamere Sauerstoff ¹⁾ im "Medium" der Korngrenzenphasen transportkontrollierend für den MgO -Nachschub.

In Erwägung muß auch als geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Oxidation von heißgepreßtem Si_3N_4 der N_2 -Abtransport von der Grenzfläche Si_3N_4 /Oxidationsprodukt gezogen werden. Gegenüber der Oxidation des reinen Si_3N_4 wird hier die Möglichkeit einer N_2 -Beeinflussung des Oxidationsvorganges geringer eingeschätzt, obgleich weiterhin die N_2 -Permeation wesentlich kleiner als die O_2 -Permeation ist (zumindest bei einem $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ -Glas (165)), aber durch die Bildung von Alkali- und Erdalkali-Nitriden ist jetzt ein zusätzlicher Mechanismus zur Abführung des Stickstoffs gegeben (166).

5.1.5. Korrelation zwischen Frequenzfaktor und Aktivierungsenergie des Sauerstoffdiffusionskoeffizienten in SiO_2 -Oxidationsschichten

Für eine Reihe von Transportvorgängen (Diffusion, elektrische Leitfähigkeit) liegen experimentelle Daten vor, die zeigen, daß häufig bei kinetischen Abläufen (Arrheniussche Beziehung möge gelten) der Frequenzfaktor (exponentieller Vorfaktor) und die Aktivierungsenergie Q nicht unabhängig voneinander sind. Werden ähnliche Transportvorgänge herangezogen, so wird oft festgestellt, daß große Aktivierungsenergien mit großen Frequenzfaktoren und umgekehrt verknüpft sind, d.h. die Auswirkung beider Größen auf den kinetischen Faktor

¹⁾ Für magnesiumsilicatische Gläser liegen keine Daten vor, aber in MgO und Magnesiumsilicaten liegt die Mg -Diffusion um viele Größenordnungen über der Sauerstoffdiffusion; z.B. beim Forsterit (Mg_2SiO_4): Mg -Diffusion ca. $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ (1300°C) (164), Sauerstoffdiffusion $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ (1280°C) (11).

(z.B. Diffusionskoeffizient) wird mehr oder weniger stark kompensiert. Deshalb wird diese Korrelation in der Literatur auch als "compensation law" (167, 168) bezeichnet. In erster Näherung gilt, daß der Logarithmus des Frequenzfaktors linear mit der Aktivierungsenergie ansteigt; z.B. ist für ähnliche Diffusionserscheinungen empirisch gefunden worden, daß

$$\log D_0 = a + b \cdot Q \quad (5.7)$$

ist, wenn die Diffusionskoeffizienten durch $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ darstellbar und a , b Konstanten sind.

Unter "ähnlichen" bzw. vergleichbaren Diffusionsvorgängen sind beispielsweise die Selbstdiffusion von Alkalien und Erdalkalien in weitgehend identischen Diffusionsmedien zu verstehen, so wird u.a. die Korrelation nach Gleichung (5.7) sehr gut für Tracer-Diffusionskoeffizienten von Na, K und Ca in Gläsern der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} \cdot R_x\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ($R = \text{Li, Na, K, Mg, Sr, Ca, Ba}$) (168) erfüllt.

Von Dosdale und Brook (169) ist kürzlich vorgeschlagen worden, den Zusammenhang der Gleichung (5.7) auf die Selbstdiffusion und die Ionenleitfähigkeit in Ionenkristallen mit unterschiedlichem Verunreinigungsgrad zu übertragen. Es wurde festgestellt, daß zur Beschreibung der Diffusion und der Leitfähigkeit im Übergangsbereich von Fremdfehlordnung (extrinsic) zu Eigenfehlordnung (intrinsic) die Gleichung (5.7) herangezogen werden kann.¹⁾ Da bei einigen Hochtemperaturoxiden der Übergangsbereich bis zu 400 K beträgt und ferner der Verunreinigungsgrad a priori häufig nicht bekannt ist, bietet die Korrelation nach Gleichung (5.7) die Möglichkeit, die Messungen verschiedener Autoren, und damit Untersuchungen an Proben unterschiedlicher Dotierung bzw. Verunreinigung, einer gemeinsamen Auswertung zu unterziehen. In günstigen Fällen lassen sich sogar mittels einer Extrapolation die Werte für die Fehlstellenbildungs- und die Wanderungsenthalpie ermitteln (169). Im folgenden soll geprüft werden,

1) Die lineare Beziehung zwischen $\log D_0$ und Q beruht darauf, daß $(d \log D_0)/dQ = \frac{0.434}{RT^*}$ ist, d.h. die Steigung der Geraden beträgt im wesentlichen $1/T^*$, wobei T^* eine bestimmte Temperatur im Übergangsbereich darstellt.

inwieweit die gemessenen Daten für die Sauerstoffdiffusion in SiO_2 -Oxidationsschichten und im SiO_2 -Glas ebenfalls einem "Kompensationsgesetz" unterliegen. In Abb. 27 sind die Frequenzfaktoren der parabolischen Wachstumskonstanten für die Oxidation siliciumhaltiger Stoffe $(k_p)_0$, sowie die Frequenzfaktoren des Sauerstoff-Tracer-Diffusionskoeffizienten im SiO_2 -Glas D_0 (beide in der Dimension cm^2/s) logarithmisch als Funktion der Aktivierungsenergien aufgetragen. Es läßt sich ablesen, daß für die meisten Meßwerte

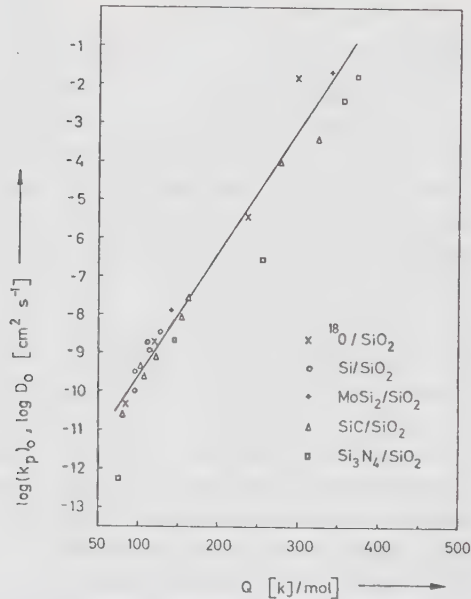


Abb. 27

Korrelation zwischen Frequenzfaktor $(k_p)_0$ bzw. D_0 und Aktivierungsenergie Q für die Sauerstoffdiffusion in SiO_2 -Oxidationsschichten bzw. im SiO_2 -Glas.

(Steigung der Geraden $d \log D_0 / dQ = 0.434 / RT^* = 3.24 \times 10^{-5} \text{ J}^{-1} \text{ mol}$, somit $T^* \approx 1340^\circ \text{C}$).

die Korrelation nach Gleichung (5.7) gut erfüllt ist; eine Ausnahme bilden lediglich die Daten für die parabolische Oxidation des Si_3N_4 ¹⁾, sowie einige Daten, bei denen bereits Zweifel auftauchten, inwieweit sie einem diffusionskontrollierten Vorgang zuzuschreiben sind²⁾.

Somit kann gefolgert werden, daß der Sauerstofftransport in den meisten Fällen diffusionsbestimmend wirkt, allerdings in einem Diffusionsmedium (SiO_2 -Glas), das bestimmten Veränderungen unterworfen ist. Analog zu den Überlegungen von Dosdale und Brook (169) könnte man die über viele Zehnerpotenzen sich erstreckende Variation des Frequenzfaktors mit einem "extrinsic/intrinsic"-Übergang in Verbindung bringen. Es ist aber naheliegender, einen Zusammenhang mit der Stabilisierung des SiO_2 -Glases anzunehmen, also eine Abhängigkeit des Sauerstoffdiffusions-Mechanismus (Wechselwirkung zwischen O_2 -Molekül und Netzwerk-Sauerstoff) vom zur Verfügung stehenden freien Volumen, vgl. Kap. 4.1.1.1. Es werden also hohe Aktivierungsenergien und hohe Frequenzfaktoren in SiO_2 -Schichten bzw. SiO_2 -Gläsern erwartet, die bei niedrigen Temperaturen stabilisiert wurden. Die Rolle des Verunreinigungsgrades in Ionenkristallen übernimmt jetzt die Stabilisierungstemperatur bzw. das Molvolumen oder die Dichte, jedoch mit dem Unterschied, daß die Reihenfolge vertauscht ist: Gläser, die bei hohen Temperaturen stabilisiert wurden, zeigen kleinere Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren, als solche, die bei tieferen Temperaturen nachträglich stabilisiert oder eingefroren wurden.

¹⁾ Bei der SiO_2 -Bildung auf Si_3N_4 ergaben sich Hinweise, die einen sauerstoffdiffusionsgesteuerten Oxidationsvorgang unwahrscheinlich erscheinen ließen, vgl. Kap. 5.1.3. Ausgenommen davon waren die Daten von Goursat et al. (151), die auch nur geringfügig unter der "Korrelationsgeraden" in Abb. 27 liegen.

²⁾ Anteile von Phasengrenzreaktionen (lineares Verhalten) wurde bei den ^{18}O -Tracer-Messungen im SiO_2 -Glas ($Q = 297 \text{ kJ/mol}$) (50), sowie bei der Oxidation von SiC bei Temperaturen $< 1200^\circ\text{C}$ ($Q = 324 \text{ kJ/mol}$) (144, 145) vermutet.

5.2. Viskosität von Gläsern

5.2.1. Grundlagen der hydrodynamischen und kinetischen Theorie

Die vom verarbeitungstechnischen Standpunkt (Schmelz- und Formgebungsprozesse) wichtigste physikalische Eigenschaft der Glasschmelze ist die Viskosität. Dabei zeigt sich, daß beispielsweise die theoretische Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität zu den schwierigsten rheologischen Problemen zählt. Es hat in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, empirisch ermittelte Viskositäts-Temperatur-Beziehungen theoretisch zu fundieren. Die wesentliche Problematik liegt in einem Mangel an Kenntnissen über die strukturellen Veränderungen der Glasmatrix als Funktion der Temperatur und damit der in Frage kommenden Fließeinheiten.

Es erscheint physikalisch plausibel, daß je nach Temperatur die "effektiven" Fließeinheiten wegen der zunehmenden Depolymerisation des Glasnetzwerkes bei höheren Temperaturen unterschiedlich dimensioniert sein werden. Dennoch wird für hinreichend klein gewählte Temperaturbereiche oder je nach Temperaturlage ein viskoses Fließen auftreten, das durch eine bestimmte Fließeinheit charakterisiert ist, die sich dann nur wenig als Funktion der Temperatur ändert; d.h. für bestimmte Temperaturbereiche wird sich auch eine Glasschmelze wie eine "quasi-monomolekulare" Flüssigkeit verhalten, so daß die Stokes-Einstein-Beziehung gelten sollte. Diese Beziehung verknüpft die Viskosität η_B des "Lösungsmittels" B mit dem Diffusionskoeffizienten D_A des "Gelösten" A. In der Erweiterung der Stokes-Einstein-Beziehung nach Sutherland gilt: (siehe (170))

$$\frac{D_{AB} \cdot \eta_B}{k T} = \frac{1}{6 \pi r_A} \times \frac{1 + (3 \eta_B / \beta \cdot r_A)}{1 + (2 \eta_B / \beta \cdot r_A)} \quad (5.8)$$

wobei r_A der Radius des Diffusionsteilchens und β der Gleitreibungskoeffizient sind; β nimmt Werte zwischen 0 und ∞ an und hängt von der Größe des Diffusionsteilchens im Vergleich zur Größe des Lösungsmittelteilchens ab.

Aus Gleichung (5.8) folgt für die Grenzfälle

$$\beta = 0 : \frac{D_{AB} \cdot \eta_B}{k T} = \frac{1}{4 \pi r_A} \quad (5.9)$$

und $\beta = \infty : \frac{D_{AB} \cdot \eta_B}{k T} = \frac{1}{6 \pi r_A} \quad (5.10)$

Für große Diffusionsteilchen des "Gelösten" wird die Gleitung sehr gering, d.h. die Gleitreibung sehr groß, so daß Gleichung (5.10) gelten wird (eigentliche "Stokes-Einstein-Formel", d.h. das Lösungsmittel erscheint gegenüber den Diffusionsspezies als Kontinuum), während für Diffusionsteilchen, die von vergleichbarer Größe wie die Lösungsmittelteilchen sind, die Beziehung (5.9) gelten wird. Werden die Diffusionsteilchen kleiner als die Lösungsmittelteilchen, so wird der Faktor 4 in Gleichung (5.9) durch einen noch kleineren ersetzt werden müssen. Es ergibt sich somit, daß im wesentlichen, unabhängig vom Radienverhältnis der Diffusions- und Lösungsmittelteilchen, die hydrodynamische Beziehung von Stokes-Einstein gilt.

Sind die gelösten Teilchen und die Lösungsmittelteilchen identisch, so geht Gleichung (5.9) in

$$D_{AA} \cdot \eta_A / k T = \frac{1}{4 \pi r_A} \quad (5.11)$$

über, wobei jetzt D_{AA} den Selbstdiffusionskoeffizienten darstellt. Wird weiterhin angenommen, daß die Teilchen sich in einer kubischen Anordnung befinden, dann kann $2 r_A = (V_A / N_L)^{1/3}$ gesetzt werden (V_A = Molvolumen, N_L = Loschmidtsche Zahl), d.h.

$$D_{AA} \cdot \eta_A / k T = \frac{1}{2 \pi} \left(\frac{N_L}{V_A} \right)^{1/3} \quad (5.12)$$

Zu den grundlegenden kinetischen Theorien der Diffusion in Flüssigkeiten zählt die Theorie von Eyring (Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten) (171). Danach ist der Aktivierungsmechanismus des Diffusionsvorganges identisch mit dem des viskosen Fließens. Der

Zusammenhang zwischen Selbstdiffusionskoeffizient und der Viskosität ergibt sich zu

$$\frac{D \cdot \eta}{k T} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 \lambda_3} \quad (5.13)$$

wobei λ_1 der Abstand zwischen zwei benachbarten Atomlagen ist und λ_2 bzw. λ_3 die Abstände zwischen benachbarten Atomen in der sich bewegenden Schicht senkrecht bzw. parallel zur Bewegungsrichtung sind. (In erster Näherung gilt $\lambda_1 \approx \lambda_2 \approx \lambda_3 \approx \lambda$). Werden die λ -Werte mit den mittleren atomaren Abständen identifiziert, so folgt

$$\frac{D \cdot \eta}{k T} = \left(\frac{N_L}{V} \right)^{1/3} \quad (5.14)$$

Die hydrodynamische und die kinetische Ableitung führen im wesentlichen zu demselben Ergebnis, d.h. Gleichung (5.12) und (5.14) unterscheiden sich lediglich um den Faktor 2π . Es ist jedoch gezeigt worden, daß bei einer präziseren Behandlung des Eyringschen Ansatzes selbst dieser Unterschied verschwindet (170)

$$\frac{D \cdot \eta}{k T} = \frac{(z-z')}{2z} \cdot \left(\frac{N_L}{V} \right)^{1/3} \quad (5.15)$$

wobei z die Gesamt-Koordinationszahl und z' die Koordinationszahl in der Molekülebene darstellen; z.B. für die einfache kubische Packung ist $z = 6$, $z' = 4$, somit $(z-z')/2z = 1/6$, d.h. gute Übereinstimmung mit Gleichung (5.12).

Die Beziehung (5.12) bzw. (5.15) stellt einen Zusammenhang zwischen dem Selbstdiffusionskoeffizienten und der Viskosität dar, wenn identische Teilchengröße und somit auch einheitliche "Fließeinheiten" vorliegen.

Von Glasstone et al. (171) ist auf den Fall hingewiesen worden, daß bei unterschiedlichen Teilchengrößen (z.B. große Diffusionspartikel bei kleinen Lösungsmittelteilchen) für die Viskosität nicht notwendigerweise die Beweglichkeit der größeren und langsameren Teilchen geschwindigkeitsbestimmend ist, sondern die der kleineren und schnelleren. In Abb. 28 wird dieser Vorgang veranschaulicht: das kleinere Teilchen B läuft um das größere Teilchen A herum (im ein-

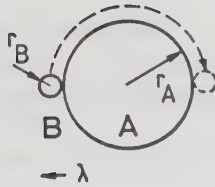


Abb. 28 Mechanismus des viskosen Fließens nach Glasstone et al. (1971): Wanderung großer Diffusionsspezies A um die Strecke λ aufgrund der höheren Beweglichkeit kleinerer Spezies B.

fachsten Fall halbkreisförmig). Die Verrückung des Teilchens A um die Strecke $\lambda \approx 2r_B$ kommt durch das Wegwandern des Teilchens B zustande. Dieser Mechanismus des viskosen Fließens läßt sich als ein "Kugellager-Effekt", der durch die kleineren Teilchen hervorgerufen wird, deuten. Gleichung (5.13) gilt dann in der Form

$$\frac{D_B \cdot \eta}{k T} = \frac{1}{\lambda} = \left(\frac{N_L}{V} \right)^{1/3} \quad (5.16)$$

wobei zwischen D_A und D_B die folgende Beziehung besteht:

$$\frac{D_A}{D_B} = \frac{\lambda}{a \pi r_A} \approx \frac{2 r_B}{\pi r_A} \quad (5.17)$$

dabei ist $a = 1$, wenn das Teilchen B den kürzesten Diffusionsweg einschlägt, ansonsten ist $a > 1$.

Für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität $\eta(T)$ ist von Eyring (171) unter Zugrundelegung des Newtonschen Ansatzes

$$\eta(T) = \frac{\tau \cdot \lambda}{\Delta u(T)} ; \tau = \text{Scherspannung}, \Delta u = \text{Geschwindigkeitsgefälle}$$

der folgende Zusammenhang abgeleitet worden:

$$\begin{aligned} \eta(T) &= \frac{h N_L}{V} \exp(\Delta G/RT) \\ &= \left(\frac{h N_L}{V} \exp(-\Delta S/R) \right) \exp(\Delta H/RT) \end{aligned} \quad (5.18)$$

d.h. der exponentielle temperaturunabhängige Vorfaktor ergibt sich zu

$$\eta_0 = \frac{h N_L}{V} \exp(-\Delta S/R) \quad (5.19)$$

(h = Plancksche Konstante, ΔS = Aktivierungsentropie)

Diese Ableitung erfolgte unter der Voraussetzung, daß $2 kT \gg \tau \lambda^3$ ist; diese Annahme trifft eigentlich stets zu, da λ von molekularen Abmessungen ist und τ bei normalem viskosen Fließen keine extrem großen Werte annimmt. ¹⁾

Die Theorie des aktivierten Zwischenzustandes liefert somit einen einfachen exponentiellen Zusammenhang zwischen Viskosität und Temperatur (Arrhenius-Verhalten).

Für die Darstellung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens über einen großen Viskositätsbereich treten bei Gläsern i. allg. Abweichungen vom Arrhenius-Verhalten auf. Empirisch liefert bekanntlich die Beziehung von Vogel-Fulcher-Tammann eine gute Näherung für Temperaturen $\geq T_g$

$$\eta = C_1 \exp(C_2/(T-T_0)) \quad (5.20)$$

mit den Konstanten C_1 , C_2 und T_0 .

¹⁾ Selbst bei Zugversuchen mit $\tau \approx 50 \text{ MN/m}^2$ ist beispielsweise bei 1400°C der Betrag von $2 kT$ noch um den Faktor 100 größer als der von $\tau \lambda^3$ ($\lambda = 3 \times 10^{-10} \text{ m}$ (3 Å) angenommen).

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese empirische Beziehung physikalisch zu begründen; dabei haben sich zwei Ansätze als erfolgversprechend herausgestellt. Einmal wurde von der Vorstellung ausgegangen, daß viskoses Fließen für den Elementarvorgang "Leerstellen", d.h. freies Volumen benötigt. Dieser Ansatz wurde bereits von Batschinski (172) entwickelt (sog. "Batschinskische Regel")

$$\eta = \text{const} / (V - V_0) \quad (5.21)$$

und später im wesentlichen von Williams, Landel und Ferry (173), sowie von Cohen und Turnbull (174) verfeinert. Dabei stellt $(V - V_0) = V_f$ das freie Volumen dar, mit V dem Molvolumen und V_0 dem Volumen der dichtesten Packung. Es liegt somit ein Ansatz vor, der völlig analog zur van der Waalsschen Volumenkorrektur bei Gasen ist. Die Temperaturabhängigkeit des freien Volumens ist aufgrund der thermischen Ausdehnung bestimmt, d.h. $V_f \propto (T - T_0)$, wenn T_0 die Temperatur ist, bei der V_0 vorliegt. Somit ist die Temperaturabhängigkeit der Viskosität nach Gleichung (5.20) mit der Vorstellung des "freien Volumens" vereinbar.

Andererseits kann der Vorgang des viskosen Fließens auch als ein Umordnungsprozeß angesehen werden, der mit einer Konfigurationsentropie S_c verknüpft ist, die ihrerseits mit sinkender Temperatur abnimmt und somit die "Fließeinheiten" anwachsen läßt. Es läßt sich dann eine Viskositäts-Aktivierungsenergie postulieren, die umgekehrt proportional zur Konfigurationsentropie S_c ist. Nach Adam und Gibbs (175) gilt somit der Ansatz

$$\eta = C \exp (C' / T \cdot S_c) \quad (5.22)$$

Diese Beziehung ist ebenfalls mit Gleichung (5.20) äquivalent, wenn berücksichtigt wird, daß $S_c = \Delta C_p (T - T_0) / T$ ist, wobei $\Delta C_p = C_p$ (Schmelze) - C_p (Glas). ¹⁾

¹⁾ Experimentell wurde gefunden (176), daß $\Delta C_p = \text{const.} / T$, somit wird

$$\begin{aligned} S_c &= \int_{T_0}^T (\Delta C_p / T) dT = \int_{T_0}^T (\text{const.} / T^2) dT \\ &= \Delta C_p(T_0) \frac{(T - T_0)}{T} ; \quad \Delta C_p(T_0) = \text{const.} / T_0 \end{aligned}$$

Nach Goldstein (58), sowie Angell und Sichina (176) ist der Entropie-Vorstellung der Vorzug zu geben, da das Konzept des "freien Volumens" in zwei wesentlichen Punkten versagt. Für $V = \text{const.}$ liegt nach Gleichung (5.21) keine Temperaturabhängigkeit der Viskosität vor, d.h. bei Schmelzen mit sehr geringer thermischer Ausdehnung sollte dieser Fall eintreten; dies wird aber - z.B. beim SiO_2 -Glas - gerade nicht beobachtet. Ferner ist die Theorie des "freien Volumens" nicht in der Lage, die Druckabhängigkeit der Transformationstemperatur korrekt wiederzugeben, vgl. Kap. 3.1.

Dagegen liefert die Gleichung (5.22) in den erwähnten Fällen richtige Aussagen: wird ΔC_p sehr klein (tritt beispielsweise bei stark vernetzten Glasschmelzen wie SiO_2 -Glas auf), so wird S_c praktisch temperaturunabhängig und es liegt ein Arrhenius-Verhalten vor, wie es bei SiO_2 - und GeO_2 -Schmelzen festgestellt wird. Ist dagegen ΔC_p groß, so ändert sich S_c in Abhängigkeit von der Temperatur stark, so daß Abweichungen vom Arrhenius-Verhalten in Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen auftreten.

Schließlich liefert das Konzept der überschüssigen Konfigurationsentropie oberhalb T_g auch die richtige Beschreibung für die Druckabhängigkeit der Transformationstemperatur (Gültigkeit der 2. Ehrenfest'schen Beziehung, siehe Kap. 3.1.).

Leider trägt auch die Adam-Gibbs-Beziehung (5.22) - wie auch die Gleichungen (5.20) und (5.21) - nicht der Tatsache Rechnung, daß die meisten viskosen Flüssigkeiten in unmittelbarer Nähe von T_g ein Arrhenius-Verhalten zeigen. Die verschiedenen Beziehungen sagen ganz im Gegenteil eine maximale Abweichung vom Arrhenius-Verhalten im T_g -Bereich voraus.

5.2.2. Viskositätsverhalten von SiO_2 -Glas

Das Viskositätsverhalten des SiO_2 -Glases zeichnet sich gegenüber silicatischen Gläsern durch eine Besonderheit aus: Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität läßt sich über große Temperaturbereiche nach einem Arrhenius-Ansatz beschreiben. Beispielsweise ändert sich für SiO_2 -Glas die Aktivierungsenergie der Viskosität im Viskositätsbereich zwischen 10^{14} und 10^3 Pa·s lediglich um den Faktor 1.3 - 1.4, ganz im Gegensatz zu mehrkomponentigen Silicatgläsern, bei denen

Tabelle 15 Temperaturabhängigkeit der Viskosität beim SiO_2 -Glas.
 $\eta = \eta_0 \exp(Q_\eta / RT)$.

SiO_2 -Glastyp		η_0	Q_η	ΔS^*	T	Literatur
OH-Gehalt [ppm]		[Pa·s]	[kJ/mol]	[J/mol K]	[°C]	
IR Vitreosil	3	3.1×10^{-14}	711	166	1000-1400	(79)
OG Vitreosil	270	2.3×10^{-12}	644	130	1000-1400	(79)
OG Vitreosil	400	1.9×10^{-9}	548	75	1000-1400	(79)
Spectrosil	1200	1.9×10^{-8}	510	55	1000-1400	(79)
aus Bergkr.	3-23	5.75×10^{-8}	515	46	1600-2480	(177)
Homosil	400	2.95×10^{-7}	510	33	1686-2006	(80)
GE 124	4	1.7×10^{-9}	530	74	2085-2310	(178)
aus Bergkr.	-	6.3×10^{-10}	561	84	1924-2060	(179)

* berechnet nach Gleichung (5.19)

über denselben Viskositätsbereich wesentlich größere Änderungen beobachtet werden (Faktor 3 - 4).

Somit deutet sich beim SiO_2 -Glas ein einfacherer Mechanismus des viskosen Fließens als in Silicatgläsern an, d.h. es ist über größere Viskositätsbereiche mit einer einheitlichen "Fließeinheit" zu rechnen. Werden die Diffusionsdaten von Silicium und Sauerstoff im SiO_2 -Glas zum Vergleich herangezogen (siehe Abb. 14, Kap. 4.1.2.), so fällt auf, daß in keinem Falle die Beweglichkeit des Sauerstoffs "viskositätsbestimmend" sein kann, sondern vielmehr die Diffusion des Siliciums oder einer siliciumhaltigen Baueinheit (z.B. SiO_4 -Einheit). Die Aktivierungsenergie der Viskosität stimmt sehr gut mit der Aktivierungsenergie der Silicium-Selbstdiffusion überein, vgl. Abb. 14, sowie Tabelle 5 und 15.

Tabelle 16

Berechnung des Radius der Fließeinheit im SiO_2 -Glas aus der Viskosität und dem Silicium-Selbstdiffusionskoeffizienten nach Gleichung (5.11).

$D_{\text{Si}} = 2.86 \times 10^2 \exp(-577 \text{ kJ mol}^{-1}/RT)$ (31) für SiO_2 -Glas mit 80-100 ppm OH.

T [°C]	r_A [Å]	
	(a)	(b)
1100	0.65	2.1
1400	2.2	0.95

(a) unter Verwendung der Viskositätswerte für ein SiO_2 -Glas mit 270 ppm OH (79) $\eta = 2.3 \times 10^{-12} \exp(644 \text{ kJ mol}^{-1}/RT)$ [Pa·s].

(b) unter Verwendung der Viskositätswerte für ein SiO_2 -Glas mit 3-23 ppm OH (177) $\eta = 5.75 \times 10^{-8} \exp(515 \text{ kJ mol}^{-1}/RT)$ [Pa·s].

Unter Heranziehung der Gleichung (5.11) läßt sich der Radius der Fließeinheit berechnen. Die berechneten r_A -Werte (siehe Tabelle 16) geben auch quantitativ den Hinweis, daß Silicium oder auch SiO_4 -Bau-einheiten für das viskose Fließen verantwortlich sind. Dieses Ergebnis ist auch konsistent mit der Voraussetzung der Gleichung (5.11), nämlich, daß zwischen der Größe der Diffusions- und Lösungsmittelteilchen nicht unterschieden werden kann. Für SiO_4 als Fließeinheit träfe die Identität zwischen Diffusions- und Lösungsmittelteilchen exakt zu, sowie angenähert auch für Siliciumatome. Die für den Wanderungsvorgang erforderlichen "Leerstellen" für SiO_4 - oder Si-Teilchen wären im SiO_2 -Netzwerk vorhanden, vgl. Kap. 4.1.2.

5.2.3. Viskositätsverhalten von Silicatgläsern

Völlig andersartig liegen die Viskositätsverhältnisse bei mehrkomponentigen silicatischen Gläsern, bei denen sich die Aktivierungsenergie der Viskosität sehr stark mit der Temperatur ändert, so daß nicht von einem einheitlichen Viskositätsmechanismus ausgegangen werden kann. Es hat sich jedoch gezeigt, daß zumindest im Bereich kleinerer Viskositäten ($\leq 10^3$ Pa·s) die Temperaturabhängigkeit der Viskosität wiederum anhand eines Arrhenius-Ansatzes darstellbar ist. Auf die Ähnlichkeit der Aktivierungsenergien des viskosen Fließens und der Sauerstoff-Selbstdiffusion in Silicatgläsern und der somit eventuell vorliegenden Korrelation beider Transportvorgänge wurde erstmals von Oishi et al. (40) hingewiesen, vgl. Tabelle 17. Inzwischen sind weitere Sauerstoffdiffusionsdaten an anderen Systemen gemessen worden, die diesen Zusammenhang zu bestätigen scheinen. Hinsichtlich des Mechanismus des viskosen Fließens könnte jetzt die Vorstellung von Glasstone et al. (171) für den Fall unterschiedlich großer Diffusions- und Lösungsmittelteilchen zutreffen, vgl. Gleichung (5.16) und Abb. 28. Das kleinere Teilchen B wäre mit dem Sauerstoff zu identifizieren, das größere Teilchen A mit einem Silicat-anionkomplex, wobei die Sauerstoffe das "Kugellager" für die größeren Teilchenkomplexe darstellen würden. Nach Gleichung (5.16) lassen sich die Abstände λ ($\approx$ Durchmesser des Teilchens B) berechnen, siehe Tabelle 18. Daraus ist ersichtlich, daß größenordnungsmäßig die richtigen Abmessungen resultieren, wenn man bedenkt, daß der Durchmesser des Sauerstoffions ca. $2.8 \text{ \AA}$, der des Sauerstoffatoms ca. $1.3 \text{ \AA}$ beträgt. ¹⁾

¹⁾ Die in Kap. 3.3. entwickelte Vorstellung führte zu der Annahme, daß bei mehrkomponentigen Silicatgläsern aufgrund der Depolymerisation bei hohen Temperaturen der kovalente Charakter der (Si-O)-Bindung zunimmt, und somit beweglichkeitserhöhend auf die Sauerstoffdiffusion (geringe effektive Ladung des Sauerstoffs, d.h. Abnahme des Sauerstoffradius) wirkt. In Obereinstimmung damit war die Beobachtung, daß der Sauerstoff nicht als Ladungsträger bei der Ionenleitung in Erscheinung tritt. Wird also das Teilchen B in Abb. 28 mit dem Sauerstoff identifiziert, so ist zu vermuten, daß es sich beim viskositätsbestimmenden Diffusionsschritt (Bewegung des Sauerstoffs um das Silicatanion) um einen weitgehend ladungsfreien Transportvorgang handelt.

Tabelle 17 Vergleich der Aktivierungsenergien von Sauerstoff-Selbstdiffusionskoeffizienten und Viskositäten verschiedener Silicatgläser.

Zusammensetzung [Gew. %]	D_0 [cm ² /s]	Q [kJ/mol]	T [°C]	Literatur	η_0 [Pa·s]	0η [kJ/mol]	T [°C]	Literatur	ΔS^* [J/mol K]
40CaO, 20Al ₂ O ₃ , 40SiO ₂	18	227	1320-1540	(40)	6.56×10^{-8}	243	1300-1500	(120)	46
16Na ₂ O, 12CaO, 72SiO ₂	3.1×10^{-2}	174	800-1470	(53)	2.63×10^{-5}	176	950-1350	(53)	- 4
20Na ₂ O, 80SiO ₂	7.9×10^{-2}	186	1060-1400	(40)	2.84×10^{-5}	179	1250-1400	(179)	- 5
36K ₂ O, 64SiO ₂	0.24	193	700-1000	(54)	2.26×10^{-6}	213	900-1100	(89)	15
25K ₂ O, 75SiO ₂	40	258	750-1000	(54)	2.6×10^{-6}	221	900-1000	(89)	14

* berechnet nach Gleichung (5.19).

Tabelle 18 Berechnung der Verschiebungsstrecke λ nach Gleichung (5.16) aus der Viskosität und dem Sauerstoff-Selbstdiffusionskoeffizienten für Silicatgläser (siehe Tabelle 17).

Zusammensetzung [Gew. %]	λ [Å]	
	1000 °C	1400 °C
40CaO, 20Al ₂ O ₃ , 40SiO ₂	(0.35)	0.6
16Na ₂ O, 12CaO, 72SiO ₂	1.9	2.6
20Na ₂ O, 80SiO ₂	1.55	1.7
36K ₂ O, 64SiO ₂	0.45	(0.8)
25K ₂ O, 75SiO ₂	0.5	(0.15)

Die eingeklammerten Werte resultieren aus Daten, die über den eigentlichen Meßbereich extrapoliert wurden.

Die Konsequenz dieser Vorstellung läßt sich leider nicht weiterverfolgen. Zwar gibt Gleichung (5.17) prinzipiell die Möglichkeit, die Frage nach der Größe des Teilchens A (Silicatanionkomplex) zu beantworten, vorausgesetzt, daß dessen Diffusionskoeffizient D_A bekannt ist. Die Kenntnis des Silicium-Selbstdiffusionskoeffizienten wird dabei nur von bedingtem Nutzen sein, da die gemessene Silicium-Tracer-Diffusion weitgehend unabhängig vom Polymerisationsgrad sein wird und somit nicht die Beweglichkeit des vorliegenden Silicatanionkomplexes widerspiegelt, vgl. 4.2.2.1.

Das einzige Glassystem, bei dem neben der Sauerstoff- auch die Silicium-Tracer-Diffusion bestimmt wurde, ist das $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glas, siehe Tabelle 7. Oishi et al. (40) haben nun den Tracer-Diffusionskoeffizienten des Siliciums im $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glas mit dem des Silicatanions (D_A) identifiziert und somit nach Gleichung (5.17) die Größe des Silicatanions (r_A) abgeschätzt; beispielsweise beträgt bei 1400°C das Verhältnis von $D_B/D_A = 20$, so daß mit $\lambda = 1.3$ bis $2.8 \text{ \AA}$ sich Werte für r_A zwischen 8 und $18 \text{ \AA}$ ergeben. Gemessen an den Modell-Vorstellungen von Bockris et al. (179) über die Größe von "Fließeinheiten" in binären Silicatgläsern liegt gute Übereinstimmung vor.

Andererseits sprechen aber verschiedene Gründe dafür, daß im Falle alkalifreier Gläser (z.B. im $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glas) Verhältnisse vorliegen, die dieses System bezüglich des Mechanismus des viskosen Fließens in die Nähe des SiO_2 -Glases rücken. Zunächst ändert sich die Aktivierungsenergie der Viskosität bei alkalifreien Erdalkali-Aluminosilicatgläsern im Viskositätsbereich zwischen 10^{14} und $10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ nur um den Faktor 1.5-2 (zum Vergleich: 1.3-1.4 beim SiO_2 -Glas, 3-4 bei alkalihaltigen Silicatgläsern). Sodann nimmt der Wert der berechneten Aktivierungsentropie des viskosen Fließens beim $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glas eine Mittelstellung zwischen den entsprechenden Werten der Alkalisilicatgläser (vgl. Tabelle 17) und denen der SiO_2 -Gläser (Mittelwert ca. 80 J/mol K , vgl. Tabelle 15) ein. Wird schließlich der Versuch unternommen, ähnlich wie beim SiO_2 -Glas, nach Gleichung (5.11) die viskositätsbestimmende Fließeinheit mit Hilfe des Silicium-Selbstdiffusionskoeffizienten zu berechnen, so erhält man für den Radius der Fließeinheit im Temperaturbereich $1300\text{-}1500^\circ\text{C}$ Werte zwischen 1.2 und $0.9 \text{ \AA}$. Die Radien sind mit der Größe der Fließeinheiten beim SiO_2 -Glas (vgl. Tabelle 16) nahezu identisch, so daß daher auf Silicium oder SiO_4 als Fließeinheit auch beim $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glas geschlossen werden kann.

Zusammenfassend ergibt sich somit, daß bei SiO_2 -Gläsern und möglicherweise auch bei alkalifreien Silicatgläsern, d.h. bei am stärksten dreidimensional vernetzten Gläsern, die "Fließeinheit" die geringste Ausdehnung aufweist (Si oder SiO_4). Dagegen scheinen bei alkalihaltigen Silicatgläsern als "Fließeinheiten" Silicatanionkomplexe - z.B. $(\text{Si}_{n+3}\text{O}_{2n+3})^{6-}$ -Komplexe nach der Vorstellung von Bockris et al. (179) -

aufzutreten, deren Wanderung von der Beweglichkeit des Sauerstoffs abhängt ("Kugellager-Effekt"). Im ersten Fall ist die langsamste Spezies für das viskose Fließen geschwindigkeitsbestimmend (viskoses Fließen resultiert aus der Beweglichkeit der netzwerktragenden Grundbaueinheit), im letzten Fall sind die schneller beweglichen Sauerstoffe (nicht-brückenbildende) viskositätsbestimmend, da deren Wanderung die Verschiebung der größeren Silicatanionkomplexe ermöglicht.¹⁾

5.2.4. Viskositätsverhalten der Glasphase in siliciumhaltigen Werkstoffen

Fast sämtliche polykristallinen keramischen Gefüge besitzen als "Bindemittel" für die kristallinen Körner eine Glasphase. Die Zusammensetzung dieser Glasphase ist aufgrund der (fest/flüssig)-Reaktionsvorgänge beim Brennprozeß sehr inhomogen, so daß oft nur eine gemittelte Glasphasenzusammensetzung angegeben werden kann. So ist beispielsweise beim Porzellan die Glasphase feldspatähnlich, beim mit MgO heißgepreßten Siliciumnitrid bildet sich eine MgO-CaO-silicatische Phase aus (siehe Kap. 5.1.4.) und beim reaktionsgebundenen Siliciumnitrid oder beim Siliciumcarbid bilden sich aus den schwer zu entfernenden amorphen SiO₂-Oxidationsschichten der Ausgangspulver zusammen mit den Restverunreinigungen (bzw. Dotierungen) hochkieselsäurehaltige Glasphasen. Für die hier angegebenen Beispiele nimmt der Glasphasenanteil von ca. 50%, über 1-5% bis zu Bruchteilen von Prozenten ab. Die Glasphase des keramischen Gefüges ist ausschlaggebend für das mechanische Verhalten bei hohen Temperaturen (insbesondere Verformungsverhalten, Kriechen), wobei die Viskosität der Glasphase und der Glasphasenanteil eine entscheidende Rolle spielen.

¹⁾ Interessant wäre die Prüfung, ob die Viskosität alkalihaltiger Silicatschmelzen vom Sauerstoffpartialdruck unabhängig ist. Da die Sauerstoff-Tracer-Diffusion in mehrkomponentigen Silicatgläsern nahezu unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck ist, vgl. Kap. 4.2.1., sollte ähnliches für das viskose Fließen zutreffen.

Bei hohen Glasphasenanteilen ist das Verformungsverhalten im wesentlichen durch die Viskosität η des betreffenden Glases festgelegt, so daß für die stationäre Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ der Zusammenhang

$$\dot{\epsilon} = \left(\frac{1}{3\eta}\right) \sigma \quad (5.23)$$

gilt, wobei σ die angelegte Normalspannung darstellt; z.B. läßt sich für Porzellan unter der Annahme einer Orthoklas-ähnlichen Glasphase bei 1000°C ($\eta \approx 10^{10}$ Pa·s, vgl. Abb. 29) für $\sigma = 10$ MN/m² eine Kriechgeschwindigkeit von $\dot{\epsilon} \approx 1$ h⁻¹ abschätzen.

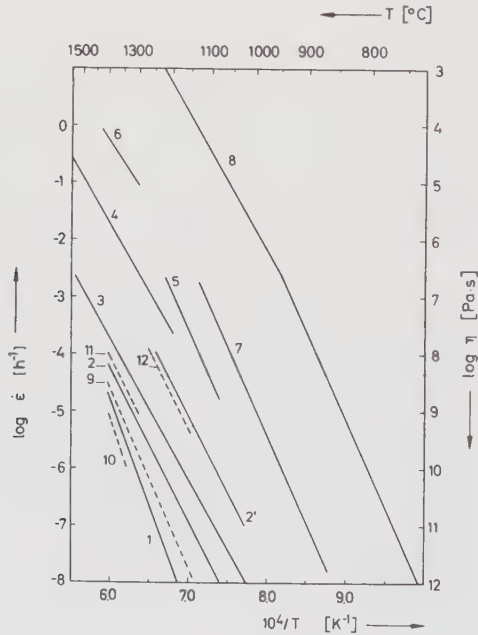


Abb. 29

Vergleich von Viskositäten (η) "refraktärer" Silicatgläser und stationärer Kriechgeschwindigkeiten ($\dot{\epsilon}$) siliciumhaltiger Werkstoffe; Zusammensetzung der Gläser vgl. Tabelle 19

- (1) - (8) Viskositätsdaten;
- (9) - (12) Kriechgeschwindigkeiten (gestrichelte Kurven)
- (9) nach Gleichung (5.24) berechnete Kriechgeschwindigkeit

Enthält dagegen das keramische Gefüge nur geringe Glasphasenanteile, so wird eine Situation vorliegen, die dem Modell des "Coble-Kriechens" (181, 182) entspricht, d.h. der für das Kriechen geschwindigkeitsbestimmende Transportvorgang erfolgt jetzt längs der als Glasphase ausgebildeten Korngrenzen; es gilt

$$\dot{\epsilon} = \left(\frac{47 \Omega \delta D}{k T d^3} \right) \cdot \sigma \quad (5.24)$$

wobei D = Diffusionskoeffizient der geschwindigkeitsbestimmenden Spezies in der Korngrenze (in der Glasphase der Korngrenze), δ = Korngrenzendicke bzw. Glasphasendicke, Ω = Volumen der für den Diffusionsvorgang verantwortlichen Fehlstelle ($\hat{=}$ Volumen des diffundierenden Teilchens), d = Korndurchmesser.

Es soll hier geprüft werden, inwieweit die Gleichung (5.24) zu richtigen Aussagen führt, wenn für D der Diffusionskoeffizient der viskositätsbestimmenden Spezies in der Korngrenzen-Glasphase eingesetzt wird. Unter der Annahme, daß in dem betreffenden Hochtemperaturwerkstoff (z.B. SiC oder reaktionsgebundenes Si_3N_4) amorphes SiO_2 an der Korngrenze vorliegt, wird als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für den Kriechvorgang die Silicium-Selbstdiffusion im SiO_2 erwartet. Für 1200°C ergibt sich dann mit $D_{\text{Si}} = 1.3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ (siehe Tabelle 5), $\Omega \approx \frac{4\pi}{3} (3 \times 10^{-8} \text{ cm})^3$, $\delta \approx 100 \text{ \AA}$, $d \approx 1 \text{ }\mu\text{m}$, $\sigma \approx 70 \text{ MN/m}^2$ eine Kriechgeschwindigkeit von $\dot{\epsilon} = 8.5 \times 10^{-8} \text{ h}^{-1}$, die als untere Grenze der Abschätzung aufzufassen ist, da von einer reinen SiO_2 -Glasphase an der Korngrenze ausgegangen wird, die normalerweise nicht existiert. Die hier berechnete Kriechgeschwindigkeit (vgl. Kurve 9 in Abb. 29.) korrespondiert als unterer Grenzwert mit den experimentell ermittelten Kriechgeschwindigkeiten verschiedener siliciumhaltiger Hochtemperaturwerkstoffe, siehe Abb. 29 (Kurve 10, 11 und 12). Weiter ist aus Abb. 29 und Tabelle 19 zu erkennen, daß die Aktivierungsenergie des Kriechvorganges vergleichbar mit der Aktivierungsenergie der Silicium-Selbstdiffusion im SiO_2 -Glas bzw. mit derjenigen der Viskosität ist. Somit erweist sich die Beziehung von Coble übertragbar auf den Fall, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Glasphase der Korngrenzen abläuft.

Bei Untersuchungen des Kriechverhaltens siliciumhaltiger Werkstoffe (auch anderer keramischer Materialien) wird manchmal beobachtet, daß eine Abweichung von Gleichung (5.24) auftritt, da $\dot{\epsilon} \propto \sigma^n$ (mit n

Tabelle 19 Viskositätsdaten "refraktärer" Silicatgläser, sowie stationäre Kriechdaten für siliciumhaltige Hochtemperaturwerkstoffe.

Nr. in Abb. 29	Zusammensetzung [Gew. %]	η_0 [Pa·s]	Q_η [kJ/mol]	T [°C]	Literatur
1	100SiO ₂ (0.0003 OH)	3.1×10^{-14}	711	1000-1400	(79)
2	100SiO ₂ (0.12 OH)	1.9×10^{-8}	510	1000-1400	(79)
2'	100SiO ₂ (0.12 OH, 0.67 TiO ₂)	2.8×10^{-10}	510	1100-1250	(79)
3	96.5SiO ₂ , 0.5Al ₂ O ₃ , 38.2O ₃ (Corning 7913)	1.2×10^{-7}	468	1020-1530	(183)
4	89.9SiO ₂ , 10.1Al ₂ O ₃	3.5×10^{-9}	456	1700-1950	(184)
5	64.8SiO ₂ , 18.3Al ₂ O ₃ , 16.9K ₂ O (Orthoklas)	4.5×10^{-14}	573	1080-1220	(185)
6	68.7SiO ₂ , 19.5Al ₂ O ₃ , 11.8Na ₂ O (Albit)	6.6×10^{-9}	398	1300-1425	(186)
7	66SiO ₂ , 19Al ₂ O ₃ , 7CaO, 8BaO (Corning 1717)	5×10^{-16}	592	850-1130	(187)
8	50.8SiO ₂ , 23.5Al ₂ O ₃ , 8.0CaO, 5.4HgO, 5.1BaO, 4.7P ₂ O ₅ (Osram 742)	2.8×10^{-19}	593	735- 950	(187)
8	 (Osram 742)	9.8×10^{-14}	459	950-1225	(187)

	$\dot{\epsilon}$ [h ⁻¹]	$Q_{\dot{\epsilon}}$ [kJ/mol]	T [°C]	Literatur	
	(1400 °C, 70 MN/m ²)				
10	SiC	1×10^{-5}	800	1350-1370	(188)
11	Si ₃ N ₄ (RBSN) (0.7Fe, 0.5Al, 0.1Ca)	1×10^{-4}	544	1300-1400	(189)
	Sialon (40Al ₂ O ₃)	4×10^{-5}	636	1325-1400	(190)
	Sialon (50Al ₂ O ₃)	1×10^{-4}	636	1325-1400	(190)
12	Si ₃ N ₄ (HPSN) (0.4%q, 0.5Fe, 0.2Al, 0.08Ca)	3×10^{-3}	535	1150-1260	(191)
	Si ₃ N ₄ (HPSN) (0.7Hg, 0.4Fe, 0.4Al, 0.04Ca)	2×10^{-4}	586	1260-1400	(192)

zwischen 1 und 2) vorliegt. Dieser Fall kann eintreten, wenn es während des Kriechens zu einer Auftrennung der Glasphase und somit zu einer Hohlraumbildung kommt. Daraus resultiert eine effektive Abnahme der Fläche, von der die Last getragen wird (193).

Aus Abb. 29 und Tabelle 19 kann auch abgelesen werden, daß bereits geringe Anteile weiterer Oxide die Viskosität stark absinken lassen (siehe z.B. Kurve 2', 3 und 4), so daß aufgrund des nachgewiesenen Zusammenhangs nach Gleichung (5.24) ähnlich starke Auswirkungen auf die Zunahme der Kriechgeschwindigkeit bei Fremdoxidzugabe zu erwarten sind. Auffallend ist, daß die Aktivierungsenergie der Viskosität der verschiedenen zusammengesetzten "refraktären" Gläser sich nur wenig ändert; konsistent damit ist die Beobachtung, daß bei siliciumhaltigen Werkstoffen mit unterschiedlichen Kriechgeschwindigkeiten

(d.h. unterschiedlich zusammengesetzten Korngrenzen-Glasphasen) sich die Aktivierungsenergie des Kriechvorgangs ebenfalls kaum verändert.

In letzter Zeit ist jedoch von Becker (194) festgestellt worden, daß beim heißgepreßten Siliciumnitrid ohne Sinterhilfsmittel, aber mit Zusatz von SiO_2 , Al_2O_3 oder AlN , Bereiche mit unterschiedlichen stationären Kriechgeschwindigkeiten auftreten. Mit zunehmender Temperatur ändert sich die Aktivierungsenergie des stationären Kriechvorganges von ca. 80 auf 510 kJ/mol, wobei der Temperaturbereich des Übergangs umso niedriger liegt, desto höher der Zusatzanteil ist. Beispielsweise erfolgt der Übergang bei Zusatz von 0.5% Al_2O_3 zwischen 1350 und 1375°C, bei Zusatz von 5% Al_2O_3 bei ca. 1300°C. Die Obergangstemperaturen für entsprechende Zusätze von AlN und SiO_2 liegen insgesamt etwas höher.

Dieses Verhalten zeigt große Ähnlichkeit mit dem Oxidationsverhalten einiger siliciumhaltiger Werkstoffe, bei denen ebenfalls ein Anstieg der Aktivierungsenergie (oberhalb von 1400°C) beobachtet wurde, vgl. Kap. 5.1.2. Die höhere Aktivierungsenergie (510 kJ/mol) ist weitgehend identisch mit der Aktivierungsenergie der Viskosität von SiO_2 -Glas, bzw. von SiO_2 -reichen Gläsern, die niedrigere Aktivierungsenergie (80 kJ/mol) mit derjenigen der Netzwerk-Sauerstoffdiffusion im SiO_2 -Glas. Es kann somit gefolgert werden, daß im (80 kJ/mol)-Temperaturbereich der Kriechvorgang nicht mehr auf viskoses Fließen der Korngrenzen-Glasphase zurückgeführt werden kann, sondern daß jetzt die Sauerstoffdiffusion in der SiO_2 - (oder SiO_2 -ähnlichen) Glasphase geschwindigkeitsbestimmend wird.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, den Mechanismus der Sauerstoff- und Siliciumdiffusion in silicatischen Gläsern zu klären und die dabei gewonnenen Ergebnisse auf diffusionsgesteuerte Eigenschaften - wie Oxidationsverhalten siliciumhaltiger Werkstoffe und viskoses Fließen von Gläsern oder von glasphasenhaltigen Werkstoffen - zu übertragen.

Erst in den letzten Jahren ist die Zahl der mittels stabiler Isotope gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten von Sauerstoff und Silicium (Netzwerkbildnerspezies) wesentlich angestiegen, so daß der Versuch einer Sichtung der Daten im Hinblick auf den Mechanismus von Diffusionsprozessen in silicatischen Gläsern lohnend erscheint.

Es zeigt sich, daß der Diffusionsmechanismus im reinen SiO_2 -Glas (Kieselglas) sich wesentlich von dem in mehrkomponentigen Silicatgläsern unterscheidet. Am auffälligsten äußert sich der Unterschied bei der Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit des Sauerstoffdiffusionskoeffizienten: im SiO_2 -Glas ist der Diffusionskoeffizient direkt proportional zum Sauerstoffpartialdruck, während in mehrkomponentigen Silicatgläsern dieser nur schwach bzw. überhaupt nicht vom Sauerstoffpartialdruck abhängt.

Die Analyse der Sauerstoff-Tracer-Diffusionskoeffizienten, sowie sauerstoffdiffusionsgesteuerter Prozesse im SiO_2 -Glas führt zu einem Diffusionsmechanismus, der aus einer Wechselwirkung zwischen molekular gelöstem Sauerstoff und Netzwerk-Sauerstoff besteht. Dabei dienen die interstitiell gelösten O_2 -Moleküle als "Vehikel" für den Transport von Netzwerk-Sauerstoffen (aufgrund von Austauschprozessen); umgekehrt kann die Permeation der O_2 -Moleküle durch das SiO_2 -Netzwerk nur stattfinden, indem sich Sauerstoffatome zwischen Molekül und Netzwerk austauschen (ähnlich dem Mechanismus einer indirekten Zwischengitterdiffusion in Festkörpern). Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von molekularem Sauerstoff und Netzwerk-Sauerstoff hängt dann in einfacher Weise vom Verhältnis der Konzentrationen von Netzwerk-Sauerstoffen und molekular gelösten Sauerstoffen im SiO_2 -Glas ab.

Der in dieser Arbeit vorgestellte Sauerstoff-Diffusionsmechanismus kann herangezogen werden, um das parabolische Wachstum von SiO_2 -Schichten auf Oberflächen siliciumhaltiger Werkstoffe (wie Silicium, Molybdändisilizid und Siliciumcarbid) zu deuten. Die parabolische Wachstumskonstante läßt sich entweder über die Permeation (bzw. Diffusion) des molekularen Sauerstoffs oder anhand des Netzwerk-Sauerstoffdiffusionskoeffizienten ausdrücken.

Darüberhinaus kann der beschriebene Sauerstoff-Diffusionsmechanismus auf den Transport von Wasser im SiO_2 -Glas und auf die "nasse Oxidation" siliciumhaltiger Werkstoffe erweitert werden.

In mehrkomponentigen Silicatgläsern schließt die weitgehende Unabhängigkeit der Sauerstoffdiffusionskoeffizienten vom Sauerstoffpartialdruck einen Diffusionsmechanismus unter Mitwirkung molekular gelösten Sauerstoffs wie im Falle des SiO_2 -Glases aus. Es wird jetzt eine Sauerstoffdiffusion erörtert, die von der Konzentration des chemisch gelösten Sauerstoffs abhängt und somit von der Konzentration polyvalenter Kationen (meistens von Verunreinigungen herrührend).

Für verschiedene Typen von Silicatgläsern (alkalifrei, alkalihaltig, bleioxidhaltig) wird gezeigt, daß für eine Reihe von Transportvorgängen (u.a. chemische Reaktionen an unterschiedlichen Phasengrenzen) die Sauerstoff- oder Siliciumdiffusion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. In diesem Zusammenhang wird auch das Oxidationsverhalten von heißgepreßtem Siliciumnitrid unter Ausbildung einer Silicatglasschicht diskutiert.

Bei einer weiteren diffusionsgesteuerten Eigenschaft, dem viskosen Fließen, liegt ebenfalls ein wesentlicher Unterschied zwischen SiO_2 -Glas einerseits und alkalihaltigen Silicatgläsern andererseits vor. Beim SiO_2 -Glas läßt sich das viskose Fließen auf eine Si- oder SiO_4 -Diffusion zurückführen, da die Stokes-Einstein-Beziehung unter Verwendung des Silicium-Tracer-Diffusionskoeffizienten Viskositätsdaten liefert, die im Temperaturbereich oberhalb von 1000°C gut mit den experimentell ermittelten übereinstimmen. Somit tritt hier die langsamste Spezies (Si oder SiO_4) als "Fließeinheit" in Erscheinung. Auch beim Hochtemperaturkriechen siliciumhaltiger Werkstoffe (Siliciumcarbid, Siliciumnitrid) stellt die Siliciumdiffusion

in der an den Korngrenzen vorliegenden Glasphase (SiO_2 -oder SiO_2 -ähnliches Glas) die geschwindigkeitsbestimmende Spezies dar.

In alkalihaltigen Silicatgläsern ist dagegen nach der Stokes-Einstein-Beziehung die Sauerstoffdiffusion für das viskose Fließen verantwortlich, wobei die Diffusion der höher beweglichen Sauerstoffteilchen für den Transport größerer, unbeweglicherer Silicatanionkomplexe, die als "Fließeinheiten" anzusehen sind, geschwindigkeitsbestimmend wirkt.

Die Analyse der Diffusionserscheinungen von Sauerstoff und Silicium in silicatischen Gläsern liefert ferner Hinweise auf die "Glasstruktur", sowie auf die Natur der chemischen Bindung im Silicatnetzwerk. So zeigt sich indirekt auch hier, daß SiO_2 -Glas in "struktureller" Hinsicht große Ähnlichkeit mit dem Hochtemperatur-Cristobalit besitzen muß.

Für mehrkomponentige Silicatgläser ist ein Ansatz entwickelt worden, der auf der postulierten Korrelation zwischen dem Si-O-Bindungscharakter und der relativen Radiengröße von Sauerstoff und Silicium basiert. Somit läßt sich bei Kenntnis des kovalenten Bindungsanteils (abschätzbar mit Hilfe der Elektronegativitäten) die relative Größe der Sauerstoff- und Siliciumdiffusionskoeffizienten voraussagen.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- (1) Schaeffer, H.A.
Silicon and oxygen diffusion in oxide glasses.
In: Cooper, A.R. und Heuer, A.H.: Mass Transport Phenomena
in Ceramics. New York: Plenum Publishing Corp. 1975,
S. 311-325
- (2) Haul, R. und Just, D.
Messung der Diffusion in Kristallen durch Isotopenaustausch
mit Gasen.
Z. Elektrochem. 62 (1958) S. 1124-1130
- (3) Crank, J.
The Mathematics of Diffusion. Oxford: Clarendon Press 1970
- (4) Carman, P.C. und Haul, R.A.W.
Measurements of diffusion coefficients.
Proc. Roy. Soc. 222 A (1954) S. 109-118
- (5) Haul, R.; Dümbgen G. und Just D.
Bestimmung von Diffusionskoeffizienten unter Berücksichti-
gung einer Phasengrenzreaktion.
Z. physik. Chem. NF 31 (1962) S. 309-320
- (6) Dawson, D.K.; Barr, L.W. und Pitt-Pladdy, R.A.
The effect of surface evaporation on diffusion measured by
isotopic exchange reactions.
Brit. J. Appl. Phys. 17 (1966) S. 657-662
- (7) Kucher, T.I.
The problem of diffusion in an evaporating solid-medium.
Sov. Phys. - Solid-State 3 (1961) S. 401-404
- (8) Muehlenbachs, K. und Schaeffer, H.A.
Oxygen diffusion in vitreous silica - utilization of
natural isotopic abundances.
Can. Mineralogist 15 (1977) S. 179-184
- (9) Brill, R.H.
Lead and oxygen isotopes in ancient objects.
Phil. Trans. Roy. Soc. London A 269 (1970) S. 143-164
- (10) Dünwald, H. und Wagner, C.
Methodik der Messung von Diffusionsgeschwindigkeiten bei
Lösungsvorgängen von Gasen in festen Phasen.
Z. physik. Chem. B 24 (1934) S. 53-58
- (11) Muehlenbachs, K. und Kushiro, I.
Oxygen isotope exchange and equilibrium of silicates
with CO₂ or O₂.
Carnegie Inst. Wash. Yearb. 73 (1974) S. 232-236

- (12) Schaeffer, H.A. und Oel, H.J.
Massenspektrometrisches Verfahren zur Bestimmung der
Sauerstoff-Selbstdiffusion in Gläsern.
Z. Naturforsch. 25 a (1970) S. 59-64
- (13) Emeleus, H.J. und Woolf, A.A.
The reaction of bromine trifluoride with oxides and some
oxy-acid salts.
J.Chem. Soc. 146 (1950) S. 164-168
- (14) Sheft, I.; Martin, A.F. und Katz, J.J.
High temperature fluorination reactions of inorganic
substances with bromine trifluoride addition compounds.
J. Amer. chem. Soc. 78 (1956) S. 1557-1559
- (15) Clayton, R.N. und Mayeda, T.K.
The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen
from oxides and silicates for isotopic analysis.
Geochim. Cosmochim. Acta 27 (1963) S. 43-52
- (16) Borshchewskii, Yu.A.; Amosava, Kh.B.; Borisova, S.L.;
Ustinov, B.I. und Savchenko, Yu.I.
A new method of separating elements from minerals for
isotopic analysis.
Rep. Acad. Sciences Soviet Union 196 (1971) S. 1203-1205
- (17) Anbar, M. und Guttman, S.
Isotopic analysis of oxygen in inorganic compounds.
Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes 4 (1959) S.233-235
- (18) Shakhshiri, B.Z. und Gordon, G.
Determination of oxygen -18 in inorganic compounds.
Talanta, London 13 (1966) S. 142-144
- (19) Baumgarten, P. und Bruns, W.
Über die Umsetzung von Borfluorid mit Aluminiumoxid, Silicium-
dioxid, Titandioxid und Silicaten und die mögliche Verwendung
dieser Reaktionen für den Aufschluß aluminiumhaltiger Silicate
zwecks Herstellung für die Aluminiumgewinnung verwendbarer
Ausgangsmaterialien.
Ber. Dt. Chem. Ges. 74 (1941) S. 1232-1236
- (20) Schaeffer, H.A.
Mass spectrometric determination of oxygen and silicon
diffusion in glasses.
Comm. Scien. et Tech. IX. Congrès International du Verre 1
(1971) S. 133-142
- (21) Schaeffer, H.A.
The application of silicon-30 in selfdiffusion investigations.
phys. stat. sol. (a) 22 (1974) S. 281-291

- (22) Schaeffer, H.A.
Massenspektrometrische Bestimmung der Sauerstoff-18-Diffusion in Bleigläsern.
Diss. Universität Würzburg 1968
- (23) Andersen, C.A.
Analytic methods and applications of the ion microprobe mass analyzer.
In: Andersen, C.A.: Microprobe Analysis. New York: Wiley-Interscience 1972, S. 531-553
- (24) Mc Caughan, D.V. und Kushner, R.A.
Impurity-movement problems in analysis methods using particle bombardment.
In: Kane, P.K. und Larrabee, G.B.: Characterization of Solid Surfaces. New York: Plenum Press 1974, S. 627-640
- (25) Schillalies, H. und Scholze, H.
ESCA und SIMS als neue Verfahren zur Untersuchung von Glas und Keramik.
Tonind.-Ztg. 100 (1976) S. 46-51
- (26) Borchardt, G.
Kritische Beurteilung der Einsatzmöglichkeiten moderner Analysenverfahren zur Untersuchung von Element- und Isotopenverteilungen geringer Ausdehnung in Metallurgie und Werkstoffkunde unter besonderer Berücksichtigung der Sekundärionenmassenspektrometrie an Nichtleitern.
Habil. TU Clausthal 1977
- (27) Hughes, H.L.; Baxter, R.D. und Phillips, B.F.
Dependence of MOS device radiation-sensitivity on oxide impurities.
IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-19 (1972) S. 256-263
- (28) Bach, H.
Distortion of Na-concentration profiles in thin glassy surface layers by ion bombardment.
Rad. Effects 28 (1976) S. 215-226
- (29) Phillips, B.F.; Austin, A.E. und Hughes, H.L.
The effect of specimen cooling on the migration of sodium in thin film SiO₂.
NBS Special Publ. 400-23 (1976) S. 65-67
- (30) Giletti, B.J.; Semet, M.P. und Yund, R.A.
Oxygen selfdiffusion measured in silicates using an ion microprobe.
Trans. Amer. Geophys. Union 1976, S. 350
- (31) Brebec, G.; Seguin, R.; Sella, G.; Bevenot, J. und Martin, J.C.
Diffusion du silicium dans la silice amorphe.
Acta metall. (im Druck)

- (32) Condit, R.H. und Holt, J.B.
A technique for studying oxygen diffusion and locating
oxide inclusions in metals by using the proton radio-
activation of oxygen-18.
J. Electrochem. Soc. 111 (1964) S. 1192-1194
- (33) Ollerhead, R.W.; Almquist, E. und Kuehner, J.A.
A method of utilizing nuclear reactions in the study of
oxide layers.
J. Appl. Phys. 37 (1966) S. 2440-2444
- (34) Choudhury, A.; Palmer, D.W.; Amsel, G.; Curien, H. und
Baruch, P.
Study of oxygen diffusion in quartz by using the nuclear
reaction $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$.
Sol. State Comm. 3 (1965) S. 119-122
- (35) Robin, R.; Cooper, A.R. und Heuer, A.H.
Application of a nondestructive single-spectrum proton
activation technique to study oxygen diffusion in zinc
oxide.
J. Appl. Phys. 44 (1973) S. 3770-3777
- (36) Derry, D.J.; Lees, D.G. und Calvert, J.M.
Study of oxygen diffusion in titanium dioxide.
Proc. Brit. Ceram. Soc. 19 (1971) S. 77-83
- (37) Ghoshtagore, R.N.
Method for determining silicon diffusion coefficients in
silicon and in some silicon compounds.
Phys. Rev. Letters 16 (1966) S. 890-892
- (38) Ghoshtagore, R.N. und Coble, R.L.
Self-diffusion in silicon carbide.
Phys. Rev. 143 (1966) S. 623-626
- (39) King, T.B. und Koros, P.J.
Diffusion in liquid silicates.
In: Kingery, W.D.: Kinetics of High Temperature Processes.
Cambridge, Mass.: MIT Technology Press 1959, S. 80-85
- (40) Oishi, Y.; Terai, R. und Ueda, H.
Oxygen diffusion in liquid silicates and relation to their
viscosity.
In: Cooper, A.R. und Heuer, A.H.: Mass Transport Phenomena
in Ceramics. New York: Plenum Publishing Corp. 1975, S.297-
310
- (41) Kingery, W.D. und Lecron, J.A.
Oxygen mobility in two silicate glasses.
Physics Chem. Glasses 1 (1960) S. 87-89

- (42) Hagel, W.C. und Mackenzie, J.D.
Electrical conduction and oxygen diffusion in calcium-aluminoborate and calcium-aluminosilicate glasses.
Physics Chem. Glasses 5 (1964) S. 113-119
- (43) Towers, H. und Chipman, J.
Diffusion of calcium and silicon in a lime-alumina-silica slag.
Trans. AIME 209 (1957) S. 769-773
- (44) Thompson, B.A. und Strong, R.L.
Self-diffusion of oxygen in lead oxide.
J. Phys. Chem. 67 (1963) S. 594-597
- (45) Schaeffer, H.A. und Oel, H.J.
Sauerstoff-18-Diffusion in Bleigläsern.
Glastechn. Ber. 42 (1969) S. 493-498
- (46) de Berg, K.C. und Lauder, I.
Oxygen tracer diffusion in lead silicate glass above the transformation temperature.
Physics Chem. Glasses 19 (1978) S. 78-82
- (47) Tokuda, T.; Ito, T. und Yamaguchi, T.
Self diffusion in a glassformer melt. Oxygen transport in boron trioxide.
Z. Naturforsch. 26 a (1971) S. 2058-2060
- (48) Haul, R. und Dümbgen, G.
Untersuchung der Sauerstoffbeweglichkeit in Titanoxid, Quarz und Quarzglas mit Hilfe des heterogenen Isotopenaustauschs.
Z. Elektrochem. 66 (1962) S. 636-641
- (49) Schachtner, R. und Sockel, H.G.
Study of oxygen diffusion in quartz by activation analysis.
8th Intern. Symposium on the Reactivity of Solids, Gothenburg, 1976, S. 451-455
- (50) Sucov, E.W.
Diffusion of oxygen in vitreous silica.
J. Amer. ceram. Soc. 46 (1963) S. 14-20
- (51) Williams, E.L.
Diffusion of oxygen in fused silica.
J. Amer. ceram. Soc. 48 (1965) S. 190-194
- (52) DiMarcello, F.V.
Oxygen diffusion in a sodium silicate glass.
Amer. ceram. Soc. Bull. 45 (1966) S. 420
- (53) Terai, R. und Oishi, Y.
Self diffusion of oxygen in soda-lime silicate glass.
Glastechn. Ber. 50 (1977) S. 68-73

- (54) May, H.B.; Lauder, I. und Wollast, R.
Oxygen diffusion coefficients in alkali silicates.
J. Amer. ceram. Soc. 57 (1974) S. 197-200
- (55) de Berg, K.C. und Lauder, I.
Private Mitteilung
- (56) Mèrigoux, H.
Etude de la mobilité de l'oxygène dans les feldspaths
alcalins.
Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr. 91 (1968) S. 51-64
- (57) Varshneya, A.K. und Cooper, A.R.
Diffusion in the system $K_2O-SrO-SiO_2$: II, cation self-
diffusion coefficients.
J. Amer. ceram. Soc. 55 (1972) S. 220-223
- (58) Goldstein, M.
Viscous liquids and the glass transition. IV. Thermodynamic
equations and the transition.
J. Phys. Chem. 77 (1973) S. 667-673
- (59) Andreev, G.A.; Ivanov, I.A. und Klimov, V.A.
Thermal defects in glasses.
Sov. Phys. - Solid State 13 (1972) S. 2328-2329
- (60) Tischer, R.E.
Heat of annealing in simple alkali silicate glasses.
J. Amer. ceram. Soc. 52 (1969) S. 499-503
- (61) Schaeffer, H.A.
The structure of glass, and its relation to the solubility
and mobility of gases.
In: Riley, F.L.: Nitrogen Ceramics. Leyden: Noordhoff
International Publishing 1977, S. 241-256
- (62) Hetherington, G. und Jack, K.H.
The oxidation of vitreous silica.
Phys. Chem. Glasses 5 (1964) S. 147-149
- (63) Kröger, F.A.; Stieltjes, F.H. und Vink, H.J.
Thermodynamics and formulation of reactions involving
imperfections in solids.
Philips Res. Repts. 14 (1959) S. 557-601
- (64) Evans, D. und Teter, M.
Variations on a model of vitreous silica.
Corning Research 1977, Corning, New York, S. 95-99
- (65) Revesz, A.G.
A new model for defects in non-crystalline silicon dioxide.
J. Non-Crystalline Sol. 4 (1970) S. 347-356

- (66) Dietzel, A.
Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silikaten.
Z. Elektrochem. 48 (1942) S. 9-23
- (67) Pauling, L.
Interatomic distances and bond character in the oxygen acids and related substances.
J. Phys. Chem. 56 (1952) S. 361-365
- (68) Phillips, J.C.
Ionicity of the chemical bond in crystals.
Rev. Mod. Phys. 42 (1970) S. 317-356
- (69) Levine, B.F.
Bond susceptibilities and ionicities in complex crystal structures.
J. Chem. Phys. 59 (1973) S. 1463-1486
- (70) Noll, W.
Die silicatische Bindung vom Standpunkt der Elektronentheorie.
Angew. Chem. 75 (1963) S. 123-130
- (71) Oberlies, F. und Dietzel, A.
Über die Struktur des Quarzglases.
Glastechn. Ber. 30 (1957) S. 37-42
- (72) Mackenzie, J.D. und White, J.L.
The Si-O-Si angle and the structure of vitreous silica.
J. Amer. ceram. Soc. 43 (1960) S. 170-171
- (73) Bartenev, G.M.; Brekhovskikh, S.M.; Varisov, A.Z.; Landa, L.M. und Tsyganov, A.D.
Nature of the chemical bonds in oxygen-containing glasses, according to positron annihilation data.
Inorg. Mat. 6 (1970) S. 1371-1373
- (74) Prjanishnikov, V.P.; Bartenev, G.M.; Ziganov, A.D. und Gorbachev, V.V.
The electronic structure of crystalline and amorphous silica modifications and the nature of the chemical Si-O bond.
Comm. Scien. et Tech. IX. Congrès International du Verre 1 (1971) S. 119-131
- (75) Brill, R.; Hermann, C. und Peters, Cl.
Röntgenographische Fouriersynthese von Quarz.
Ann. Physik 41 (1942) S. 233-244
- (76) Urusov, V.S.
The chemical binding in silica and silicates.
Geochimija 4 (1967) S. 399-412

- (77) Wiech, G.; Zöpf, E.; Chun, H.-U. und Brückner, R.
X-ray spectroscopic investigation of the structure of
silica, silicates and oxides in the crystalline and
vitreous state.
J. Non-Crystalline Solids 21 (1976) S. 251-261
- (78) Wagstaff, F.E.
Crystallization kinetics of internally nucleated
vitreous silica.
J. Amer. ceram. Soc. 51 (1968) S. 449-452
- (79) Hetherington, G.; Jack, K.H. und Kennedy, J.C.
The viscosity of vitreous silica.
Phys. Chem. Glasses 5 (1964) S. 130-136
- (80) Brückner, R.
Charakteristische physikalische Eigenschaften der oxidischen
Hauptglasbildner und ihre Beziehung zur Struktur der Gläser.
Teil I. Schmelz- und Viskositätsverhalten der Hauptglas-
bildner.
Glastechn. Ber. 37 (1964) S. 413-425
- (81) Sun, K.-H.
Fundamental condition of glass formation.
J. Amer. ceram. Soc. 30 (1947) S. 277-281
- (82) Schaeffer, H.A. und Muehlenbachs, K.
Correlations between oxygen transport phenomena in
non-crystalline silica.
J. Mater. Sci. Lett. 13 (1978) S. 1146-1148
- (83) Norton, F.J.
Permeation of gaseous oxygen through vitreous silica.
Nature 191 (1961) S. 701
- (84) Norton, F.J.
Gas permeation through the vacuum envelope.
Trans. VIII Vacuum Symposium and 2nd Internat. Congress,
New York: Pergamon Press 1962, S. 8-16
- (85) Beauchamp, E.K. und Walters, L.C.
Helium and deuterium permeation through devitrified and
fused silica.
Glass Technol. 11 (1970) S. 139-143
- (86) Revesz, A.G. und Evans, R.J.
Kinetics and mechanism of thermal oxidation of silicon
with special emphasis on impurity effects.
J. Phys. Chem. Solids 30 (1969) S. 551-564
- (87) Doremus, R.H.
Glass Science, J. Wiley Sons, New York 1973
- (88) Moulson, A.J. und Roberts, J.P.
Water in silica glass.
Trans. Farad. Soc. 57 (1961) S. 1208-1216

- (89) Shartsis, L.; Spinner, S. und Capps, W.
Density, expansivity, and viscosity of molten alkali
silicates.
J. Amer. ceram. Soc. 35 (1952) S. 155-160
- (90) Doremus, R.H.
Diffusion of oxygen from contracting bubbles in
molten glass.
J. Amer. ceram. Soc. 43 (1960) S. 655-661
- (91) Lawless, W.N. und Wedding, B.
Photometric study of the oxygen diffusivity in an
alumino-silicate glass.
J. Appl. Phys. 41 (1970) S. 1926-1929
- (92) Sasabe, M. und Goto, K.S.
Permeability, diffusivity, and solubility of oxygen
gas in liquid slag.
Met. Trans. 5 (1974) S. 2225-2233
- (93) Žlutický, J.; Štverák, J. und Němec, L.
Bestimmung der im Glas gelösten Gase über die Hochtempera-
tur-Vakuum-Extraktion und die gaschromatografische Analyse.
Glastechn. Ber. 45 (1972) S. 406-409
- (94) Krämer, F.
Persönliche Mitteilung
- (95) Frischat, H.G.
Persönliche Mitteilung
- (96) Henderson, J.; Yang, L. und Derge, G.
Self-diffusion of aluminium in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts.
Trans. AIME 221 (1961) S. 56-60
- (97) Taylor, H.F.W.
Aspects of the crystal structures of calcium silicates
and aluminates.
J. Appl. Chem. 10 (1960) S. 317-323
- (98) Jost, K.H.
Ober den Mechanismus von Festkörperreaktionen in Silicaten.
Kristall/Technik 4 (1969) S. 469-485
- (99) Malkin, V.I. und Mogutnov, B.M.
Measurement of coefficients of cation self-diffusion in
silicate melts by means of the radioisotopes ^{24}Na , ^{42}K ,
and ^{45}Ca .
In: Radioisotopes in Physical Sciences and Industry, Bd. I.,
IAEA, Wien 1962, S. 169-178
- (100) Wakabayashi, H.
Self-diffusion coefficients of calcium in molten
soda-lime-silica glass.
J. Non-Crystalline Solids 24 (1977) S. 427-429

- (101) Johnson, J.R.
Diffusion of ions in simple silicate glasses.
Ph. D. thesis, Ohio State University 1950
- (102) Frischat, G.H.
Kationenselbstdiffusion in Silicatgläsern.
Glastechn. Ber. 44 (1971) S. 93-98
- (103) Johnson, J.R.; Bristow, R.H. und Blau, H.H.
Diffusion of ions in some simple glasses.
J. Amer. ceram. Soc. 34 (1951) S. 165-172
- (104) Scholze, H. und Mulfinger, H.-O.
Der Einbau des Wassers in Gläsern. V. Die Diffusion des
Wassers in Gläsern bei hohen Temperaturen.
Glastechn. Ber. 32 (1959) S. 381-386
- (105) Cockram, D.R.; Haider, Z. und Roberts, G.J.
The diffusion of "water" in soda-lime glass within and
near the transformation range.
Phys. Chem. Glasses 10 (1969) S. 18-22
- (106) Will, G. und Schaeffer, H.A.
Tritium-Tracer-Methode zur Untersuchung der Reaktion von
Wasserdampf mit einem $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -Glas.
XI. International Congress on Glass, Prag, Bd. III (1977)
S. 341-350
- (107) Sucov, E.W. und Gorman, R.R.
Interdiffusion of calcium in soda-lime silica glass
at 880° to 1308°C .
J. Amer. ceram. Soc. 48 (1965) S. 426-429
- (108) Truhlářová, M. und Vepřek, O.
Auflösung von Kieselglas in einer $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -Schmelze.
Glastechn. Ber. 42 (1969) S. 9-11
- (109) Hammel, J.J.; Mickey, J. und Golob, H.R.
Diffusion coefficients from light scattering in glass.
J. Colloid and Interface Science 27 (1968) S. 329-335
- (110) Lindner, R. und Terem, H.
Diffusion von radioaktivem Blei in Bleioxidationsschichten.
Ark. Kemi 7 (1951) S. 735-750
- (111) Das Gupta, A.K.; Sitharamarao, D.N. und Palkar, G.D.
Self-diffusion of lead in lead oxide (PbO).
Nature 207 (1965) S. 628-629
- (112) Lindner, R.
Selbstdiffusion in Bleisilikaten.
Acta Chem. Scand. 5 (1951) S. 735-750

- (113) Lindner, R.; Hassenteufel, W. und Kotera, Y.
Diffusion radioaktiven Bleies in Bleimetasilikatglas.
Z. phys. Chem. N.F. 23 (1960) S. 408-414
- (114) DeLuca, J.P. und Bergeron, C.G.
Diffusion of lead in a lead borate glass.
J. Amer. ceram. Soc. 52 (1969) S. 629-630
- (115) Leventhal, M. und Bray, P.J.
Nuclear magnetic resonance investigations of compounds
and glasses in the systems $PbO-B_2O_3$ and $PbO-SiO_2$.
Physics Chem. Glasses 6 (1965) S.113-125
- (116) Dickens, B.
The bonding in the yellow form of lead monoxide.
J. inorg. nucl. Chem. 27 (1965) S. 1495-1501
- (117) Hedvall, J.A. und Eldh, Å.
Die Reaktivität des roten bzw. gelben Bleioxids mit
Kieseldioxid.
Z. Anorg. allg. Chem. 226 (1936) S. 192-196
- (118) Hardel, K. und Strocka, B.
Anfangsstadien von Festkörperreaktionen:
Bildung von Bleisilicat aus SiO_2 und PbO .
Z. physik. Chem. N.F. 83 (1973) S. 234-255
- (119) Bach, H.; Schröder, H. und Schaeffer, H.A.
The reaction behavior of thin lead oxide layers on
silica glass.
Thin Solid Films 48 (1978) S. 201-213
- (120) Heyne, L.; Beekmans, N.M. und de Beer, A.
Ionic conduction and oxygen diffusion in yellow
lead oxide.
J. Electrochem. Soc. 119 (1972) S. 77-84
- (121) Wagner, C.
Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs.
Z. phys. Chem. B21 (1933) S. 25-41
- (122) Deal, B.E. und Grove, A.S.
General relationship for the thermal oxidation of
silicon.
J. Appl. Phys. 36 (1965) S. 3770-3778
- (123) Motzfeldt, K.
On the rates of oxidation of silicon and of silicon
carbide in oxygen, and correlation with permeability
of silica glass.
Acta Chem. Scand. 18 (1964) S. 1596-1606
- (124) Danckwerts, P.V.
Unsteady-state diffusion or heat-conduction with moving
boundary.
Trans. Faraday Soc. 46 (1950) S. 701-712

- (125) Meek, R.L.
Diffusion coefficient for oxygen in vitreous SiO_2 .
J. Amer. ceram. Soc. 56 (1973) S. 341-342
- (126) Fränz, I. und Langheinrich, W.
Formation of silicon dioxide from silicon nitride.
In: Anderson, J.S.; Roberts, M.W. und Stone, F.S.
Reactivity of Solids. Proceed 7. Internat. Sympos. on the
Reactivity of Solids. London: Chapman and Hall 1972,
S. 303-314
- (127) Burkhardt, P.J. und Gregor, L.V.
Kinetics of the thermal oxidation of silicon.
Trans. Met. Soc. AIME 236 (1966) S. 299-305
- (128) Evitts, H.C.; Cooper, H.W. und Flaschen, S.S.
Rates of formation of thermal oxides of silicon.
J. Electrochem. Soc. 111 (1964) S. 688-690
- (129) Kamigaki, Y. und Itoh, Y.
Thermal oxidation of silicon in various oxygen partial pressures
diluted by nitrogen.
J. Appl. Phys. 48 (1977) S. 2891-2896
- (130) Hopper, M.A.; Clarke, R.A. und Young, L.
Thermal oxidation of silicon.
J. Electrochem. Soc. 122 (1975) S. 1216-1222
- (131) Haas, G.A. und Grey, H.F.
Oxidation of Si surfaces.
J. Appl. Phys. 46 (1975) S. 3885-3887
- (132) Hauffe, K.
Reaktionen in und an festen Stoffen.
Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag 1966 2.Aufl.
S. 764 ff
- (133) Jorgensen, P.J.
Effect of an electric field on silicon oxidation.
J. Chem. Phys. 37 (1962) S. 874-877
- (134) Raleigh, D.O.
Transport processes in the thermal oxidation of silicon.
J. Electrochem. Soc. 113 (1966) S. 782-788
- (135) Mills, T.G. und Kröger, F.A.
Electrical conduction at elevated temperatures in
thermally grown silicon dioxide films.
J. Electrochem. Soc. 120 (1973) S. 1582-1586
- (136) Doremus, R.H.
Electrical conductivity and electrolysis of alkali ions
in silica glass.
Phys. Chem. Glasses 10 (1969) S. 28-33

- (137) Pliskin, W.A.
Separation of the linear and parabolic terms in the
steam oxidation of silicon.
IBM J. Res. Develop. 10 (1966) S. 198-206
- (138) Ainger, F.W.
The formation and devitrification of oxides on silicon.
J. Mater. Sci. 1 (1966) S. 1-13
- (139) Fitzer, E. und Reimuth, K.
Die Reaktion hochschmelzender Silizide mit Stickstoff
und Sauerstoff.
In: Benesovsky, F.: Hochtemperaturwerkstoffe. 6. Plansee
Seminar 1968, S. 767-802
- (140) Jorgensen, P.J.; Wadworth, M.E. und Cutler, I.B.
Oxidation of silicon carbide.
J. Amer. ceram. Soc. 42 (1959) S. 613-616
- (141) Adamsky, R.F.
Oxidation of silicon carbide in the temperature range
1200 to 1500°C.
J. Phys. Chem. 63 (1959) S. 305-307
- (142) Wiebke, G.
Die Oxidation von Siliziumkarbid.
Ber. Dt. keram. Ges. 37 (1960) S. 219-226
- (143) Gugel, E.; Hennicke, H.W. und Schuster, P.
Zur Bildung der SiO₂-Schicht auf SiC.
Ber. Dt. keram. Ges. 46 (1969) S. 481-485
- (144) Ebi, R.
Hochtemperaturoxidation von Siliziumkarbid und Silizium-
nitrid in technischen Ofenatmosphären.
Dissertation, Universität Karlsruhe 1973
- (145) Fitzer, E. und Ebi, R.
Kinetic studies on the oxidation of silicon carbide.
In: Marshall, R.C.; Faust, J.W. und Ryan, C.E.: Silicon
Carbide - 1973, University of South Carolina Press,
Columbia, S.C. 1974, S. 320-328
- (146) Singhal, S.C.
Oxidation of silicon nitride and related materials.
In: Riley, F.L.: Nitrogen Ceramics. Leyden: Noordhoff
International Publishing 1977, S. 607-626
- (147) Mayer, M.I. und Riley, F.L.
Sodium-assisted oxidation of reactionbonded silicon
nitride.
J. Mater. Sci. 13 (1978) S. 1319-1328

- (148) Wells, A.F.
Structural Inorganic Chemistry, Oxford:
Clarendon Press 1967, 3. Auflage, S. 236
- (149) Hinze, J.W.; Tripp, W.C. und Graham, H.C.
The high-temperature oxidation of hot-pressed silicon
carbide.
In: Cooper, A.R. und Heuer, A.H.: Mass Transport Phenomena
in Ceramics, New York: Plenum publishing Corp. 1975,
S. 409-419
- (150) Horton, R.M.
Oxidation kinetics of powdered silicon nitride.
J. Amer. ceram. Soc. 52 (1969) S. 121-124
- (151) Goursat, P.; Lortholary, P.; Tetard, D. und Billy, M.
Silicon nitride and oxynitride stability in oxygen
atmosphere at high temperatures.
In: Anderson, J.S.; Roberts, M.W. und Stone, F.S.: Reactivity
of Solids. Proceed 7. Internat. Sympos. on the Reactivity
of Solids. London: Chapman and Hall 1972, S. 315-326
- (152) Morgan, P.E.D.
Bonding in nitrogen ceramics.
In: Riley, F.L.: Nitrogen Ceramics. Leyden: Noordhoff Inter-
national Publishing 1977, S. 23-40
- (153) Singhal, S.C.
Thermodynamic analysis of the high-temperature stability of
silicon nitride and silicon carbide.
Ceramurgia International 2 (1976) S. 123-130
- (154) Singhal, S.C.
Thermodynamics and kinetics of oxidation of hot-pressed
silicon nitride.
J. Mater. Sci. 11 (1976) S. 500-509
- (155) Tripp, W.C. und Graham, H.C.
Oxidation of Si_3N_4 in the range 1300° to 1500°C.
J. Amer. ceram. Soc. 59 (1976) S. 399-403
- (156) Cubicciotti, D. und Lau, K.H.
Kinetics of oxidation of hot-pressed silicon nitride
containing magnesia.
J. Amer. ceram. Soc. 61 (1978) S. 512-517
- (157) Schlichting, J. und Gauckler, L.J.
Oxidation of some $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ materials.
Powder Metallurgy Internat. 9 (1977) S. 36-39
- (158) Kossowsky, R.
The microstructure of hot-pressed silicon nitride.
J. Mater. Sci. 8 (1973) S. 1603-1615

- (159) Powell, B.D. und Drew, P.
The identification of a grainboundary phase in hot-pressed silicon nitride by Auger electron spectroscopy.
J. Mater. Sci. 9 (1974) S. 1867-1870
- (160) Clarke, D.R. und Thomas, G.
Grainboundary phases in a hot-pressed MgO fluxed silicon nitride.
J. Amer. ceram. Soc. 60 (1977) S. 491-495
- (161) Lou, L.K.V.; Mitchel, T.E. und Heuer, A.H.
Impurity phases in hot-pressed Si_3N_4 .
J. Amer. ceram. Soc. 61 (1978) S. 392-396
- (162) Kiehle, A.J.; Heung, L.K.; Gielisse, P.J. und Rockett, T.J.
Oxidation behavior of hot-pressed Si_3N_4 .
J. Amer. ceram. Soc. 58 (1975) S. 17-20
- (163) Cubicciotti, D.; Lau, K.H. und Jones, R.L.
The ratecontrolling process in the oxidation of hot pressed silicon nitride.
J. Electrochem. Soc. 124 (1977) S. 1955-1956
- (164) Borchardt, G. und Schmalzried, H.
Diffusion in Orthosilicaten.
Ber. Dt. Keram. Ges. 49 (1972) S. 5-9
- (165) Krämer, F.
Mathematisches Modell der Veränderung von Gasblasen in Glasschmelzen.
Glastechn. Ber. 52 (1979) S. 43-50
- (166) Kelen, T. und Mulfinger, H.-O.
Mechanismus der chemischen Auflösung von Stickstoff in Glas-schmelzen. Kinetik der Reaktion von Siliciumnitrid mit oxidischen Glasschmelzen.
Glastechn. Ber. 41 (1968) S. 230-242
- (167) Rüetschi, P.
The relation between frequency factor and activation energy (compensation law).
Z. physik. Chem. N.F. 14 (1958) S. 277-291
- (168) Winchell, P.
The compensation law for diffusion in silicates.
High Temp. Sci. 1 (1969) S. 200-215
- (169) Dosdale, T. und Brook, R.J.
Cationic conduction and diffusion and the compensation law.
J. Mater. Sci. 13 (1978) S. 167-172
- (170) Li, J.C.M. und Chang, P.
Self-diffusion coefficient and viscosity in liquids.
J. Chem. Phys. 23 (1955) S. 518-520

- (171) Glasstone, S.; Laidler, K.J. und Eyring, H.
The Theory of Rate Processes. The kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena.
New York: McGraw Hill 1941
- (172) Batschinski, A.J.
Untersuchungen über die innere Reibung der Flüssigkeiten. I.
Z. Phys. Chem. 84 (1913) S. 643-706
- (173) Williams, M.L.; Landel, R.F. und Ferry, J.D.
The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids.
J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) S. 3701-3707
- (174) Cohen, M.H. und Turnbull, D.
Molecular transport in liquids and glasses.
J. Chem. Phys. 31 (1959) S. 1164-1169
- (175) Adam, G. und Gibbs, J.H.
On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids.
J. Chem. Phys. 43 (1965) S. 139-146
- (176) Angell, C.A. und Sichina, W.
Thermodynamics of the glass transition: empirical aspects.
In: Goldstein, M. und Simha, R.: The Glass Transition and the Nature of the Glassy State. New York: The New York Academy of Sciences 1976, S. 53-67
- (177) Hofmaier, G. und Urbain, G.
The viscosity of pure silica.
In: Stewart, G.H.: Science of Ceramics Vol. 4, British Ceramic Society, Stoke-on-Trent, 1968, S. 25-32
- (178) Bowen, D.W. und Taylor, R.W.
Silica viscosity from 2300⁰ to 2600⁰K.
Amer. ceram. Soc. Bull. 57 (1978) S. 818-819
- (179) Bockris, J. O'M.; Mackenzie, J.D. und Kitchener, J.A.
Viscous flow in silica and binary liquid silicates.
Trans. Faraday Soc. 51 (1955) S. 1734-1748
- (180) Machin, J.S. und Yee, T.B.
Viscosity studies of the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂: II, CaO-Al₂O₃-SiO₂.
J. Amer. ceram. Soc. 31 (1948) S. 200-204
- (181) Coble, R.L.
A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials.
J. Appl. Phys. 34 (1963) S. 1679-1682
- (182) Farnsworth, P.L. und Coble, R.L.
Deformation behavior of dense polycrystalline SiC.
J. Amer. ceram. Soc. 49 (1966) S. 264-268

- (183) Hutchins, J.R. und Harrington, R.V.
Glass.
In: Encyclopedia of Chemical Technology, New York:
John Wiley & Sons, 1966, 2. Auflage: Bd. 10, S. 533-604
- (184) Rossin, R.; Bersan, J. und Urbain, G.
Etude de la viscosité de laitiers liquides appartenant au
système ternaire: SiO_2 - Al_2O_3 - CaO . Rev. Hautes Temp. et
Refract. 1 (1964) S. 159-170
- (185) Shaw, H.R.
Viscosities of magmatic silicate liquids: an empirical
method of prediction.
Am. Jour. Sci. 272 (1972) S. 870-893
- (186) Morey, G.W.
The Properties of Glass.
New York, Reinhold Publishing Corporation, 1954, S. 164
- (187) Lindig, O.
Gläser für Verschmelzungen.
HVG-Glashüttenhandbuch, (1978) Z 100-1 bis Z 100-18
- (188) Birch, J.M. und Wilshire, B.
The compressive creep behaviour of silicon nitride ceramics.
J. Mater. Sci. 13 (1978) S. 2627-2636
- (189) Din, S.V. und Nicholson, P.S.
Creep deformation of reaction-sintered silicon nitrides.
J. Amer. ceram. Soc. 58 (1975) S. 500-502
- (190) Seltzer, M.S.
High temperature creep of silicon-base compounds.
Amer. ceram. Soc. Bull. 56 (1977) S. 418-423
- (191) Kossowsky, R.; Miller, D.G. und Diaz, E.S.
Tensile and creep strengths of hot-pressed Si_3N_4 .
J. Mater. Sci. 10 (1975) S. 983-997
- (192) Din, S.V. und Nicholson, P.S.
Creep of hot-pressed silicon nitride.
J. Mater. Sci. 10 (1975) S. 1375-1380
- (193) Morrell, R. und Ashbee, K.H.G.
High temperature creep of lithium zinc silicate
glass-ceramics.
J. Mater. Sci. 8 (1973) S. 1253-1270
- (194) Becker, R.
Der Einfluß von Verfahrensparametern und Sinterhilfsmitteln
auf die Verdichtbarkeit, das Kriechverhalten und die Festig-
keit von heißgepreßtem Siliciumnitrid.
Diss. Universität Karlsruhe 1979

Herrn Prof. Dr. H.J. Oel danke ich für die langjährige Förderung meiner Arbeiten und für das stets entgegengebrachte Interesse.

Mein Dank gilt ferner allen Institutsangehörigen, die mich durch zahlreiche Hilfestellungen unterstützt haben, insbesondere Herrn J. Mecha für die Hilfe bei der Durchführung von Messungen.

Herrn Dr. G. Brebec, Centre d'Etudes nucleaires de Saclay, danke ich für die Überlassung unveröffentlichter Meßergebnisse.

Lebenslauf

Am 1.1.1938 wurde ich als Sohn des Arztes Dr. med. Fritz Schaeffer und seiner Ehefrau Ella Schaeffer, geb. Noël, in Berlin geboren. Nach 6-jähriger Grundschulzeit besuchte ich von 1950 an die Hermann-Ehlers-Schule (Neusprachliches Gymnasium) in Berlin-Steglitz und bestand dort im März 1957 die Reifeprüfung.

Im Schuljahr 1955/56 war ich Stipendiat der Wooster School in Danbury, Conn., USA. Meine dortige Schulzeit schloß ich mit dem High School Diploma ab.

Nach halbjährigem technischen Praktikum bei der Firma Osram, Berlin, begann ich im Wintersemester 1957/58 das Studium der Physik an der Technischen Universität Berlin. Im Herbst 1960 legte ich die Diplom-Vorprüfung ab. Im Wintersemester 1962/63 trat ich in das I. Physikalische Institut ein und arbeitete unter Anleitung von Prof. Dr. H. Boersch an meiner Diplomarbeit über das Thema "Magnetooptische Untersuchungen an dünnen ferromagnetischen Gadolinium- und Terbium-Schichten". Die Diplom-Hauptprüfung für Diplom-Ingenieure Fachrichtung Physik bestand ich im April 1965.

Von November 1965 bis Ende 1968 arbeitete ich als Stipendiat der Max-Planck-Gesellschaft am damaligen MPI für Silikatforschung in Würzburg. Während dieser Zeit fertigte ich meine Dissertation über das Thema "Massenspektrometrische Bestimmung der Sauerstoff-18-Diffusion in Bleigläsern" unter Anleitung von Prof. Dr. H.J. Oel an und promovierte im Februar 1969 zum Dr.rer.nat. (Physikalische Chemie) an der Universität Würzburg.

Seit dem 1.1.1969 bin ich am Institut für Werkstoffwissenschaften (Lehrstuhl Glas und Keramik) der Universität Erlangen-Nürnberg tätig, zuerst als wissenschaftlicher Angestellter, ab 1.4.1971 als wissenschaftlicher Assistent und seit dem 1.4.1974 als Oberingenieur. Im Rahmen eines 1-jährigen Forschungsaufenthaltes (Stipendium der Max-Kade-Foundation) arbeitete ich 1974/75 am Institute for Materials Research des National Bureau of Standards in Washington, D.C., USA. Ich bin verheiratet und habe ein Kind.

Helmut A. Schaeffer

